



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní



VÝROBA A TESTOVÁNÍ PAPÍRU Z UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC

BUCKYPAPER – PRODUCTION AND TESTING

Autor práce: Bc. Jarmil Laňka

Studijní program: Textilní inženýrství - N3106

Studijní obor: Textilní materiálové inženýrství - NT (3106T007)

Vedoucí práce: Ing. Eva Košťáková, Ph.D.

Počet stran textu: 76

Počet obrázků: 85

Počet tabulek: 13

Počet rovnic: 8

Počet grafů: 7

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jarmil Laňka**
Osobní číslo: **T11000008**
Studijní program: **N3106 Textilní inženýrství**
Studijní obor: **Textilní materiálové inženýrství**
Název tématu: **Výroba a testování papíru z uhlíkových nanotrubic**
Zadávající katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se se strukturou, vlastnostmi, výrobou a aplikacemi uhlíkových nanotrubic.
2. Vypracujte podrobnou rešerši týkající se daného tématu, tedy výroby papíru z uhlíkových nanotrubic.
3. Navrhněte vhodné základní materiály a postup výroby, výrobu realizujte.
4. Testujte zejména strukturní charakteristiky vyrobeného materiálu.
5. Diskutujte výsledky.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Bhushan, B.: **Springer Handbook of Nanotechnology**. Springer, New York, 2006, ISBN: 3-540-01218-4.
2. Wang, D. et al.: **Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes**. *Nanotechnology*, Vol. 19, 2008.
3. Hošek, J.: **Úvod do nanotechnologie**. ČVUT, Praha, 2010, ISBN: 978-80-01-04555-8.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Eva Košťáková, Ph.D.


Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání diplomové práce:


1. listopadu 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

27. května 2013


Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka




prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2012

P r o h l á š e n í

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL. V tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím této diplomové práce.

V Liberci, dne 15.5. 2013


.....
Podpis autora

P o d ě k o v á n í

Tímto bych rád poděkoval vedoucí mé diplomové práce **Ing. Evě Košťákové, Ph.D.** za přínosné teoretické i praktické konzultace, vstřícný přístup a celkovou ochotu a obětavost při řešení celé řady problémů spojených se vznikem tohoto díla.

Mé poděkování patří též vedoucí laboratoří KNT Ing. Denise Zálešákové za cenné rady a podmětne připomínky v průběhu laboratorních experimentů. Dále bych rád poděkoval Ing. Ondřeji Novákovi, Ph.D. za seznámení s obsluhou zařízení LabTest 2,05 a provedení trhacích zkoušek.

Na závěr chci poděkovat celé své rodině za všestrannou podporu po čas mého vysokoškolského studia.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá experimentální výrobou a testováním papíru z uhlíkových nanotubic, jakožto moderním materiálem pro celou řadu technických aplikací. V teoretické části tématu jsou popsány vlastnosti uhlíku jako prvku, jeho významné alotropické modifikace, používané uhlíkové materiály včetně principů jejich přípravy a v neposlední řadě i typy uhlíkových nanomateriálů a nanočástic. Navazující kapitola 3. se zaměřuje na podrobný popis typů uhlíkových nanotubic, metody jejich výroby, charakteristické vlastnosti a možnosti praktického i potenciálního využití na poli materiálového inženýrství. Rešeršní část tématu obsažená v kapitole 4. následně vysvětluje dostupné techniky přípravy CNT papíru, jeho výsledné strukturní charakteristiky, typické vlastnosti a možnosti aplikačního využití. Vlastní realizace výroby papíru z uhlíkových nanotubic je popsána, zdokumentována a vyhodnocena v experimentální části této práce.

Klíčová slova

Uhlík, nanomateriály, nanotubice, CNT disperze, filtrace, CNT papír, testování.

Annotation

This diploma thesis deals with the experimental production and testing of carbon nanotube paper (Buckypaper) as a modern material for a wide range of technical applications. In the theoretical part, the properties of carbon as an element, the major allotropic modifications, carbon materials usage, the principles of their preparation and also the types of carbon nanomaterials and nanoparticles are described. Following part is focused on a detailed description of the types of carbon nanotubes, their production methods, characteristics and possibilities of their practical and potential applications in the material engineering. The literature review subsequently explained available Buckypaper production techniques, the resulting structural characteristics, typical properties and applications. The realization of paper production from carbon nanotubes is described, documented and evaluated in the experimental part of this work.

Key words

Carbon, nanomaterials, nanotubes, CNT dispersion, filtration, Buckypaper, testing.

Obsah:

Seznam použitých symbolů a zkratk	9
Úvod.....	12
1. Uhlík.....	13
1.1 Teorie sp hybridizace	15
1.2 Významné alotropické modifikace	16
1.2.1 Grafit.....	16
1.2.2 Diamant.....	19
1.3 Další formy uhlíku	21
1.4 Princip přípravy uhlíkových materiálů.....	23
1.4.1 Pyrolýza	24
1.4.2 Grafitizace.....	25
1.5 Progresivní uhlíkové materiály	26
2. Uhlíkové nanomateriály a nanočástice	32
2.1 Grafen.....	33
2.2 Fullereny	35
2.3 Nanokrystalický diamant	37
2.4 Uhlíková nanovlákna	39
2.5 Uhlíková nanopěna.....	40
2.6 Techniky metrologie nanostruktur	41
2.7 Zdravotní rizika nanočástic	44
3. Uhlíkové nanotrubic (CNTs).....	45
3.1 Struktura uhlíkových nanotubic.....	45
3.1.1 Jednostěnné nanotrubic (SWNTs)	46
3.1.2 Vícestěnné nanotrubic (MWNTs).....	47
3.2 Technologie výroby uhlíkových nanotubic	48
3.2.1 Metoda elektrického výboje.....	48
3.2.2 Metoda laserové ablace.....	49
3.2.3 Metoda využívající plynného zdroje uhlíku	51
3.2.4 Mechanismy růstu CNTs	52
3.2.5 Čištění uhlíkových nanotubic	52
3.3 Vlastnosti uhlíkových nanotubic	53
3.4 Modifikace povrchů CNTs.....	54
3.4.1 Funkcionalizace	55
3.4.2 Otevírání uhlíkových nanotubic	56
3.5 Praktické a potenciální využití CNTs	56
4. Papír z uhlíkových nanotubic (Buckypaper).....	61
4.1 Technologie výroby	61
4.1.1 Příprava CNT papíru mokrou cestou	61
4.1.2 Metoda využívající tlačný dominový efekt	64
4.2 Vlastnosti a využití CNT papíru	65

5. Experimentální část	67
5.1 Cíl a popis experimentu	67
5.2 Výběr laboratorní techniky	68
5.3 Aplikované materiály	68
5.3.1 Uhlíkové nanotrubic.....	69
5.3.2 Nanovláknový filtr	69
5.3.3 Povrchově aktivní látky	70
5.4 Výroba CNT papíru.....	71
5.4.1 Sestavení a modifikace filtračního zařízení	71
5.4.2 Základní ověření výrobního postupu	72
5.4.3 Výroba finálních vzorků	73
5.5 Testování finálních vzorků CNT papíru	77
5.5.1 Analýza strukturních charakteristik (SEM)	77
5.5.2 Testování pevnosti v tahu	80
5.5.3 Stanovení měrné elektrické vodivosti.....	81
Závěr.....	85
Seznam použité literatury	88

Seznam použitých symbolů a zkratk

C	Uhlík
^{12}C, ^{13}C, ^{14}C	Izotopy uhlíku
sp, sp^2, sp^3	Hybridizační stavy
CNTs	Uhlíkové nanotrubičky (carbon nanotubes)
SWNTs	Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky (single-walled carbon nanotubes)
MWNTs	Vícetěnné uhlíkové nanotrubičky (multi-walled carbon nanotubes)
C_{60}, C_{70}, C_{80}	Fullerény
E	Youngův modul pružnosti v tahu [Pa]
σ	Mechanické napětí v tahu [Pa]
ε	Poměrné délkové prodloužení [-]
F	Síla potřebná k přetrhu vzorku [N]
l	Upínací délka [m]
S	Plocha průřezu testovaného vzorku [m ²]
Δl	Prodloužení do přetrhu [m]
γ	Konduktivita (měrná vodivost) [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]
f	Korekční faktor [-]
z	Tloušťka vzorku [m]
ρ	Měrný odpor (rezistivita) [$\Omega\cdot\text{m}$]
R	Odpor [Ω]
R_p	Průměrná hodnota odporu [Ω]
$R_{p(h,v)}$	Průměr z hodnot odporů v horizontálním a vertikálním směru [Ω]
U	Elektrické napětí [V]
I	Elektrický proud [A]
h	Planckova konstanta $\approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
p	Hybnost [$\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
λ	Vlnová délka [m]
λ_{Be-}	Vlnová délka elektronů [m]
e	Náboj elektronu (elementární náboj) [C]
eV	Elektronvolt $\approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
k	Počet šestiúhelníků přítomných ve struktuře fullerenu
n	Počet uhlíkových atomů přítomných ve struktuře fullerenu
\vec{C}	Chirální vektor
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Uzlové vektory
(n, m)	Číselné složky chirálního vektoru
d	Průměr nanotrubičky [nm]
a_{C-C}	Vzdálenost sousedních uhlíkových atomů [Å]
Å	Ångström [10^{-10} m]
ln	Přirozený logaritmus o základu e
e	Eulerovo číslo $\approx 2,7183$
ϕ	Relativní vlhkost vzduchu [%]

T	Teplota [°C, K]
K	Kelvin
°C	Stupeň celsia
N	Newton
mol	Základní jednotka látkového množství ($6,023 \cdot 10^{23}$ částic)
π	Ludolfovo číslo $\approx 3,14159$
S	Siemens
Ω	Ohm
V	Volt
kV	Kilovolt
A	Ampér
W	Watt
kW	Kilowatt
J	Joule
kJ	Kilojoule
Hz	Hertz
GHz	Gigahertz
Pa	Pascal
kPa	Kilopascal
MPa	Megapascal
GPa	Gigapascal
TPa	Terapascal
g	Gram
kg	Kilogram
nm	Nanometr
μm	Mikrometr
mm	Milimetr
cm	Centimetr
m	Metr
km	Kilometr
mm²	Milimetr čtverečný
cm²	Centimetr čtverečný
m²	Metr čtverečný
cm³	Centimetr krychlový
m³	Metr krychlový
s	Sekunda
min.	Minuta
%	Procento
ml	Mililitr
FET	Polem řízený tranzistor (field-effect transistor)
CVD	Metoda rozkladu plynných uhlovodíků
CCVD	Metoda katalytického rozkladu plynných uhlovodíků

VGCF	Metoda výroby uhlíkových vláken a nanovláken
EDS	Energiově disperzní spektrometr
UV	Ultrafialové záření
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
AFM	Mikroskopie atomárních sil
PAL	Povrchově aktivní látka
SDS	Dodecylsulfát sodný
SB	Spunbond
PU	Polyuretan
PE	Polyetylén
PAN	Polyakrylonitril
H₂, O₂, N₂, Zn	Vodík, kyslík, dusík, zinek
Fe, Ni, Co, Mo	Železo, kobalt, nikl, molybden
He, Ar, Ga, Y	Hélium, argon, galium, yttrium
Ti, Au, Pd, Cu	Titan, zlato, palladium, měď
Ir, Ru, Si, Ca	Iridium, ruthenium, křemík, vápník
SiC	Karbid křemíku
CH₄	Metan
C₂H₂	Acetylén
C₂H₄	Etylén
C₆H₆	Benzen
CO	Oxid uhelnatý
CO₂	Oxid uhličitý
H₂O	Voda
H₂O₂	Peroxid vodíku
LaB₆	Borid lanthanu
H₂SO₄	Kyselina sírová
HCl	Kyselina chlorovodíková
HNO₃	Kyselina dusičná
CS₂	Sírouhlík
Al₂O₃	Oxid hlinitý
TiO₂	Oxid titaničitý
SiO₂	Oxid křemičitý
apod.	a podobně
atp.	a tak podobně
atd.	a tak dále
např.	například
tzv.	takzvaný
obr.	obrázek
TUL	Technická univerzita v Liberci
KNT	Katedra netkaných textilií

Úvod

Moderní technologie a inovace bývají někdy souhrnně označovány jako pokrok. Mezi moderní technologie právem patří i oblast nanotechnologií, které představují jednu z nejdiskutovanějších a nejrychleji se rozvíjejících vědních disciplín 21. století. Termín nanotechnologie v sobě zahrnuje struktury, techniky, jevy či zařízení, jejichž rozměry přibližně odpovídají úrovni 10^{-9} metru, tedy atomové a molekulární úrovni. Mezi struktury spadající do oblasti *nano* lze nepochybně zařadit i uhlíkové nanomateriály a nanočástice, které díky svým unikátním mechanickým, elektrickým, chemickým, optickým a dalším vlastnostem představují ideální materiály současného i budoucího výzkumu a vývoje speciálních technologií. [8], [20], [49]

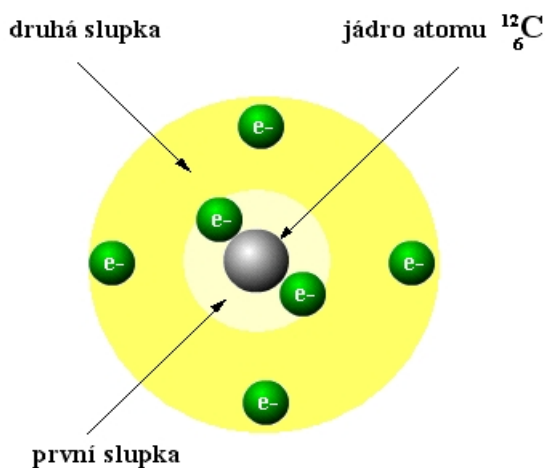
V souvislosti s uhlíkovými nanomateriály se v roce 2008 objevuje nový pojem, jehož název je *Buckypaper*. Jedná se o papír z uhlíkových nanotubic, který představuje velmi speciální formu makroskopického materiálu připraveného z nanotubulární formy uhlíku. Tento materiál je díky specifickým vlastnostem své základní složky předurčen pro celou řadu technických aplikací, které jsou podrobněji popsány v rešeršní části.

Autor se v této práci zaměřil na možnost praktické výroby papíru z uhlíkových nanotubic, který by byl zhotoven z cenově přijatelných materiálů a s použitím dostupné laboratorní techniky. Dle literárního průzkumu na dané téma se nabízely v zásadě dva způsoby, kterými je možné CNT papír zhotovit (*viz kap. 4.*). Při vlastní výrobě byla použita metoda založená na filtraci sonikované vodné disperze uhlíkových nanotubic s přídavkem povrchově aktivní látky určitého typu (neionogenní, ionogenní), která v jednom případě nebyla aplikována vůbec. Pro účely filtrace CNT disperze bylo sestaveno a určitým způsobem modifikováno podtlakové filtrační zařízení, kde jako účinné filtrační médium sloužila nanovláknenná vrstva z polyuretanu připravená metodou elektrostatického zvlákňování z válečku.

Stěžejním cílem celé práce byla výroba stejnoměrných, mechanicky stabilních vzorků papíru z uhlíkových nanotubic, které by bylo možné podrobit sérii navržených testů. Patřila mezi ně analýza strukturních charakteristik, zkouška tahem a stanovení měrné elektrické vodivosti. Dosažené výsledky jsou fotograficky zdokumentovány, popsány a vyhodnoceny v experimentální části tématu (*kapitola 5.*).

1. Uhlík

Uhlík (*latinsky Carboneum, angl. Carbon*) je čtyřvazný chemický prvek, který tvoří základní stavební kámen všech organických sloučenin, potažmo živých organismů na naší planetě. V zemské kůře je patnáctým nejvíce zastoupeným prvkem. Ve vesmíru je na místě čtvrtém po vodíku, heliu a kyslíku. Atom uhlíku ^{12}C obsahuje ve svém jádře šest protonů a šest neutronů. V atomovém obalu se nachází šest elektronů, kde vnější vrstva elektronů se nazývá valenční. Valenční elektrony významným způsobem ovlivňují chemické vlastnosti prvků – mají největší energii a zúčastňují se chemických reakcí. Valenčnost atomu nám říká, kolik chemických vazeb je schopný tento atom vytvořit s jinými atomy, což je důležité při tvorbě sloučenin. Zjednodušený model atomu uhlíku je znázorněn na obrázku 1a. [2], [20], [43]



Obr. 1a Model atomu uhlíku nejběžnějšího izotopu ^{12}C . [43]

Uhlíkové atomy mohou tvořit vazby nejen mezi sebou, ale i s dalšími prvky za vzniku definovaných sloučenin. Typickou vlastností uhlíkových atomů je schopnost vytvářet velmi dlouhé řetězce, což je dáno značnou pevností kovalentních vazeb *uhlík – uhlík*. Kovalentní vazba je založená na sdílení elektronů a vzniká v případě, že rozdíl elektronegativit vázaných členů je minimální, například při slučování stejných prvků (H_2 , N_2 , O_2 , C , ...). Následující tabulka uvádí charakteristické vzdálenosti a množství energie potřebné k přerušení vzniklých kovalentních vazeb mezi atomy uhlíku. [8], [28]

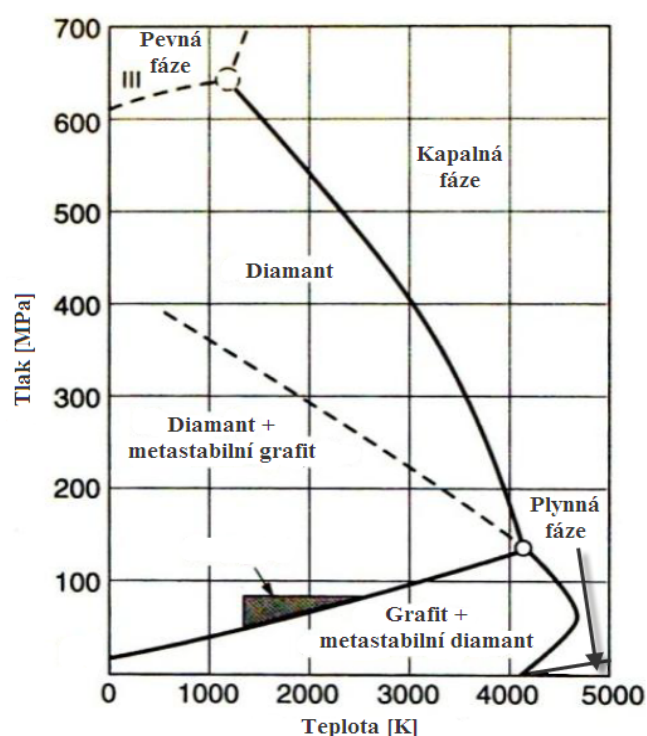
Tab. 1. Meziatomární vzdálenosti a energie potřebné k rozdělení příslušné vazby. [28]

Vazba	Energie vazby [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	Délka vazby [\AA]
C – C	341,6	1,420
C = C	611,7	1,326
C \equiv C	804,3	1,204

V přírodě se uhlík nachází ve třech izotopech ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , přičemž 99 % je tvořeno izotopem ^{12}C a přibližně 1 % izotopem ^{13}C , které jsou stabilní. Izotop uhlíku ^{14}C je nestabilní, radioaktivní s poločasem rozpadu 5730 let. Tento izotop se na Zemi nachází v minimálním, ale neproměnlivém množství. Prostřednictvím fotosyntézy přechází do rostlin a jejich konzumací dále do těl živých organismů. Z jeho zastoupení v organické hmotě je možné stanovit s relativně značnou přesností její historické stáří, a to asi do 50000 - 60000 let, což odpovídá přibližně deseti poločasům rozpadu. [15]

Formy uhlíku lze z pohledu strukturního uspořádání rozdělit na *amorfní* a *krystalické*. Elementární uhlík se na Zemi vyskytuje v poměrně malém množství a jen dvě alotropické modifikace byly nalezeny jako minerály. Jedná se o **grafit a diamant**, což jsou všeobecně známé formy uhlíku lišící se zejména svou krystalickou strukturou a fyzikálními vlastnostmi. [15], [28]

Uhlíkové materiály jsou charakterizovány přítomností silných a stabilních kovalentních vazeb, které jim mimo jiné propůjčují i vysokou tepelnou odolnost. Stejně tak jako další pevné krystalické látky, lze i krystalické uspořádání uhlíku v závislosti na termodynamických podmínkách popsat pomocí fázového diagramu (*obr. 1b*). [8]



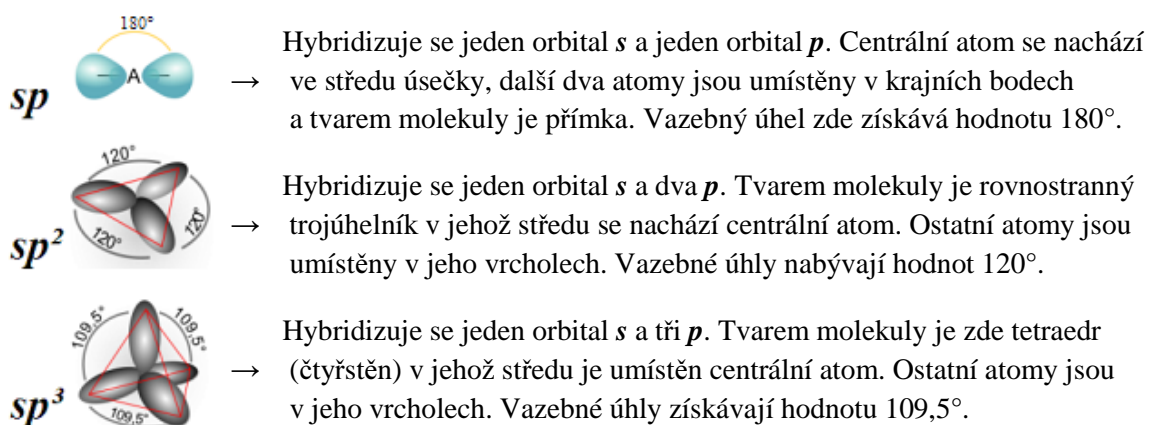
Obr. 1b Fázový diagram elementárního uhlíku. [9]

- Z fázového diagramu je mimo jiné zřejmé, že grafit nemá za atmosférického tlaku bod tání, dochází pouze k jeho sublimaci. K přeměně na kapalnou fázi dochází až při teplotách přibližně nad 4200 K a tlacích nad 10 MPa.

1.1 Teorie *sp* hybridizace

Modifikace čistého uhlíku se od sebe liší nejen vzhledem, ale i vnitřní strukturou, na což má vliv právě *sp* hybridizace. Hybridizací je míněn jev, při kterém dochází k propojování atomových orbitalů s přibližně stejnými energiemi za vzniku orbitalů nových. Orbital je definován jako ta část prostoru v okolí atomového jádra, ve kterém se s největší pravděpodobností vyskytuje elektron. Takový orbital je jednoznačně určen energií, tvarem a orientací v prostoru. Orbital typu *s* zaujímá tvar koule, kdežto orbital typu *p* má tvar prostorové osmičky. [23], [31]

Propojením atomových orbitalů vznikají orbitály molekulové, kde molekulový orbital je prostor, ve kterém se nacházejí elektrony tvořící vazbu v molekule. Teorie hybridizace umožňuje popsat na základě tvaru hybridních orbitalů tvar výsledné molekuly. Pro určení tvaru molekuly je nutné vědět, kolik vazeb vychází z atomu centrálního prvku a kolik tento atom obsahuje nespárovaných valenčních elektronů.



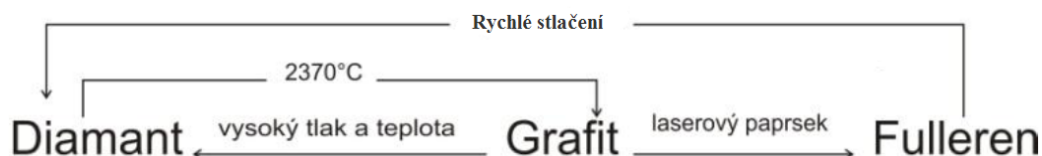
Hybridizačních stavů existuje samozřejmě větší množství. Pro názornost byly představeny stavy *sp*, *sp*² a *sp*³, které jsou u modifikací uhlíku nejběžnější, což je zřejmé i z následující tabulky. [6], [36], [44]

Tab. 1.1 Přehled modifikací uhlíku dle *sp* hybridizace. [6]

<i>sp</i>³ DIAMANT CIII – diamant CIV – lonsdaleit	<i>sp</i>² GRAFIT CI α-grafit CII β-grafit CVII 1H-grafit	<i>sp</i> KARBYNY α-karbyn β-karbyn CV chaoit CVI, CVIII,...,CXIII
<i>sp</i>³ + <i>sp</i>² + <i>sp</i> SMÍŠENÉ FORMY amorfni uhlík skelný uhlík uhlíkové saze diamond-like-carbon	<i>sp</i>ⁿ (1 < n < 3, n ≠ 2) PŘECHODNÉ FORMY	
	1 < n < 2 cyklo(N)uhlíky N = 18, 24, 30,...	2 < n < 3 fullereny C _x x = ..., 60, 70,... carbon onions carbon nanotube carbon nanocone

1.2 Významné alotropické modifikace

Alotropie je schopnost chemického prvku vyskytovat se v několika různých strukturních formách, které se vyznačují odlišnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Uhlík je typickým zástupcem alotropního prvku, který je schopen vytvářet řadu modifikací, ať už vzniklých dlouhodobým působením přírodních vlivů či uměle připravených pomocí určité technologie. Základní rozdělení alotropů uhlíku znázorňuje níže uvedené schéma. [28], [45]

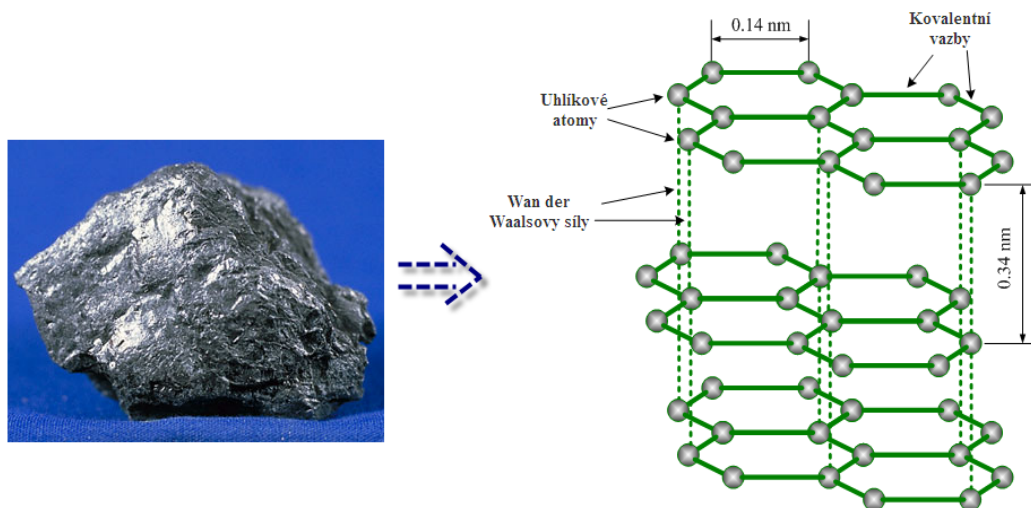


Obr. 1.2 Alotropické modifikace uhlíku (možnost umělé přípravy). [9]

► V následujících podkapitolách jsou popsány nejvýznamnější přírodní modifikace uhlíku, jakými jsou *grafit* a *diamant*. O uměle připravených „nano“ alotropech, mezi které se řadí *grafen*, *fullereny*, *nanokrystalický diamant* a *uhlíkové nanotrubičky* je podrobněji pojednáno v kapitolách 2 a 3.

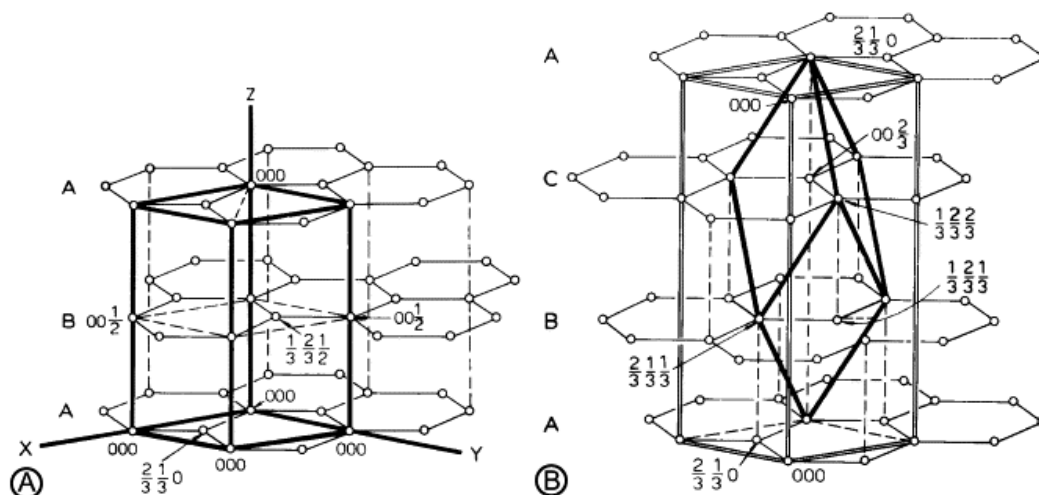
1.2.1 Grafit

Grafit je v přírodě nejrozšířenější formou elementárního uhlíku. Ideální krystal grafitu je vysoce anizotropní a skládá se z vrstev hexagonálně uspořádaných atomů uhlíku. V rovinách bazálních vrstev jsou atomy uhlíku spojovány silnými kovalentními vazbami vytvořenými použitím hybridních sp^2 orbitalů, kde jednotlivé vazby mezi sebou svírají úhel 120° . Ve směru kolmém k těmto rovinám působí jen slabé Van der Waalovy síly (viz obr. 1.2.1a), což způsobuje charakteristickou štěpnost grafitu. [5], [10]

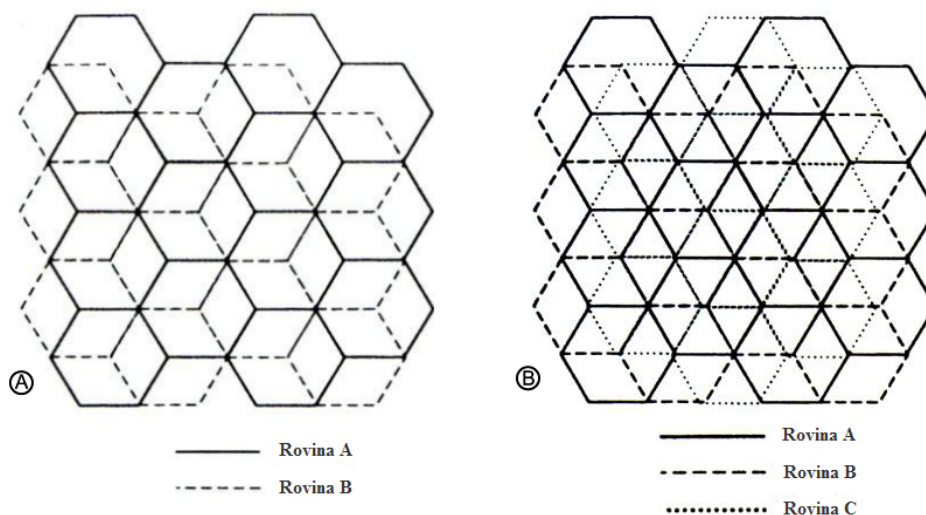


Obr. 1.2.1a Vzhled a strukturní uspořádání grafitu. [46], [53]

Strukturní modifikace grafitu spočívají v rozdílném kladení grafenových vrstev nad sebou, čemuž se v odborné terminologii říká polytypie. Grafit se vyskytuje v několika polytypech, k jejichž identifikaci se využívá metoda rentgenové difrakce. Skládání jednotlivých vrstev rovnoběžně na sebe probíhá zpravidla za tvorby dvou podobných krystalových mřížek – hexagonální a romboedrické (viz obr. 1.2.1b). Hexagonální grafit se vyskytuje nejčastěji. Romboedrický grafit se vyskytuje společně s hexagonálním a po ohřátí na 2500°C se jeho mřížka transformuje na hexagonální.[9], [10]



Obr. 1.2.1b Krystalové mřížky grafitu (A. hexagonální, B. romboedrická). [14]

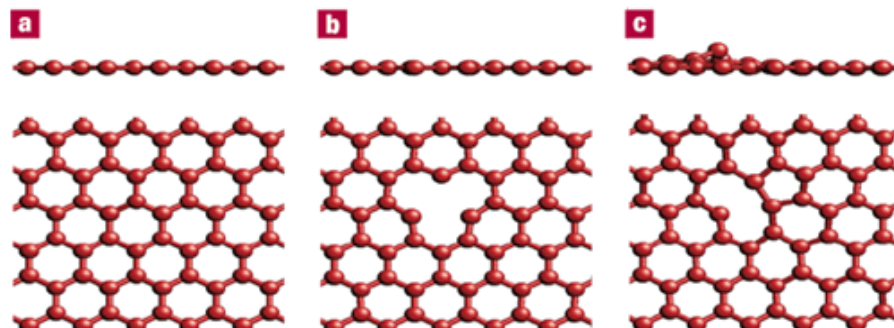


Obr. 1.2.1c Uspořádání grafenových vrstev nad sebou (A. hexagonální, B. romboedrická). [9]

• Charakteristické vlastnosti grafitu

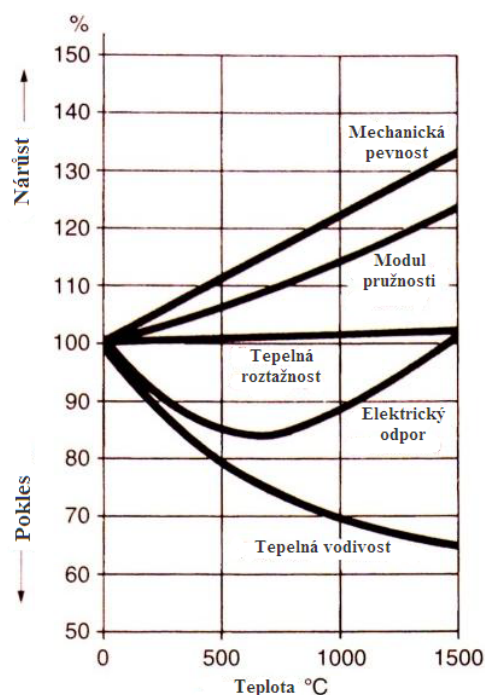
Obecně lze říci, že grafit je málo mechanicky odolný materiál. Slabé Van der Waalsovy síly mezi grafenovými rovinami způsobují pohyb těchto rovin vůči sobě, což má za následek známý mazací účinek grafitu (takzvané suché tření). Přírodní krystaly

grafitu obsahují ve většině případů různé defekty, jakými jsou například poruchy kladení vrstev, chybějící atomy uhlíku v grafitických rovinách (viz obr. 1.2.1d) či různé nečistoty a příměsi v podobě přechodových kovů (Fe a jiných). Z tohoto důvodu je zapotřebí technologické čištění, nejčastěji pomocí pyrolýzy. [10], [18]



Obr. 1.2.1d Strukturní defekty grafitických rovin
(a. rovina bez defektu, b. chybějící atom uhlíku, c. atom uhlíku je posunut z roviny). [18]

Dokonalý monokrystal má hustotu $2,269 \text{ g/cm}^3$. Na Mohsově stupnici tvrdosti (1 – 10) je grafitu přiřazeno rozmezí hodnot (0,5 – 1), z čehož je zřejmé, že se jedná o materiál velmi měkký. Grafit je žáruvzdorný, nicméně musí být chráněn inertní atmosférou. Za přístupu vzdušného kyslíku oxiduje již při teplotách okolo $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Bez přístupu kyslíku odolává teplotám blízkým $3000 \text{ }^\circ\text{C}$. Za atmosférického tlaku ($101,325 \text{ kPa}$) nemá grafit bod tání, dochází pouze k jeho sublimaci (viz fázový diagram na obr. 1b). Zajímavou vlastností grafitu je nárůst či pokles některých jeho vlastností při zvyšování teploty, což je znázorněno v následujícím diagramu. [9], [10]



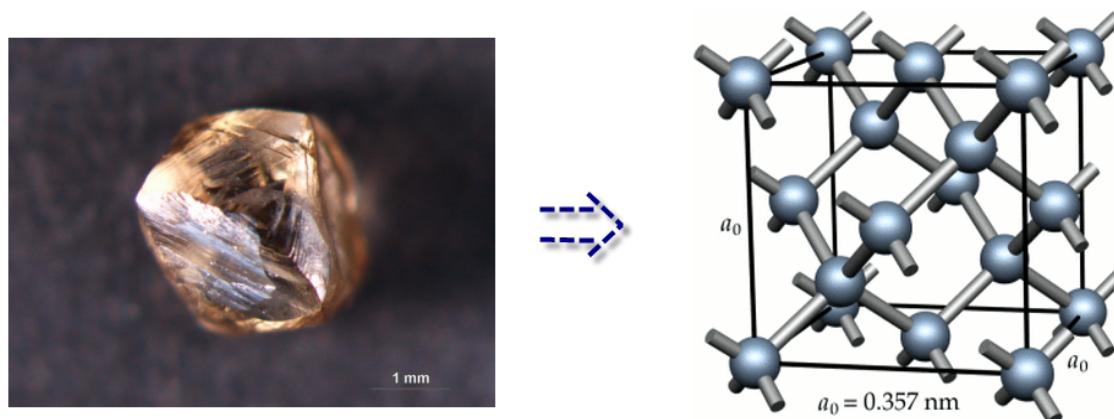
Obr. 1.2.1e Graf závislosti vybraných vlastností grafitu na teplotě. [9]

Stejně tak jako mechanické vlastnosti je i tepelná vodivost grafitu silně směrově závislá. Ve směru rovnoběžném s grafenovými vrstvami lze grafit považovat za dobrý tepelný vodič, naopak ve směru kolmém k těmto vrstvám je jeho tepelná vodivost nižší. Podobné je to i s vodivostí elektrickou, která ve směru grafitických rovin nabývá hodnot okolo $6,1 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Ve směru kolmém k těmto rovinám se grafit chová spíše jako nevodíč. Tepelná i elektrická vodivost je tedy do značné míry závislá na stupni orientace grafitických vrstev. Grafit má taktéž velmi dobrou chemickou odolnost, kdy za běžných atmosférických podmínek je téměř inertní a podléhá pouze oxidaci v silných oxidačních činidlech. [9], [10]

1.2.2 Diamant

Diamant je po grafitu další formou elementárního uhlíku, který se vyskytuje v přírodě. Termodynamické podmínky nutné pro vznik přírodních diamantů nastávají pouze ve velkých hloubkách 100 – 200 km pod povrchem země, kde působí vysoké teploty a tlaky. Na zemském povrchu se jedná o velmi vzácný materiál, který se nachází především v sopouších vyhaslých sopek v hornině zvané Kimberlit, která byla pojmenována podle významného naleziště diamantů v jihoafrickém Kimberley. Za zmínku stojí i největší známý diamant Cullinan s hmotností 3106 karátů (přibližně 0,62 kg), který byl roku 1905 nalezen právě v Kimberley. [8]

Na rozdíl od grafitu je diamant izotropním materiálem. Jeho měrná hmotnost činí $3,515 \text{ g/cm}^3$. V ideální struktuře diamantu je každý uhlíkový atom obklopen čtyřmi dalšími atomy uhlíku (viz obr. 1.2.2a), se kterými je vázán sp^3 kovalentními vazbami v kubické mřížce. Vazebné úhly zde mají hodnotu $109,5^\circ$.



Obr. 1.2.2a Krystal diamantu a jeho strukturní uspořádání. [41], [52]

Silné a stabilní kovalentní vazby (C – C) v celém krystalu spolu s vysokou hustotou uspořádání uhlíkových atomů činí z diamantu nejtvrdší přírodní materiál, který na

Mohsově stupnici tvrdosti vykazuje hodnotu 10. Této výjimečné tvrdosti se v průmyslu využívá např. k vrtání a broušení skla, kamene či obrábění ušlechtilých ocelí. [10], [15]

Další významnou vlastností diamantu je jeho výborná tepelná vodivost, která několika násobně převyšuje kovy. Současně má také velmi nízkou tepelnou roztažnost, vysokou tuhost a nízkou stlačitelnost. Z elektrického hlediska lze diamant považovat za izolant. Také reaktivita je oproti grafitu odlišná. Diamant je inertní materiál reagující pouze v silných oxidačních prostředcích za zvýšené teploty. Za atmosférických podmínek a teplot nad 700 °C reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého (CO₂). Zajímavé jsou i jeho optické vlastnosti, rychlost šíření světla v diamantu má hodnotu 123 869 km/s, což je přibližně 1/2,42 rychlosti světla ve vakuu. [9], [15]

Z fázového diagramu uhlíku je též zřejmé, že působením vysokých teplot a tlaků lze grafit přeměnit na diamant. Pomocí vhodně zkonstruovaného zařízení je tedy možná umělá syntéza tohoto vzácného materiálu. Některé typy technologií přípravy diamantových či nanodiamantových vrstev jsou popsány v *podkapitole 2.3*. Následující tabulka zobrazuje přehled fyzikálních vlastností diamantu. [8]

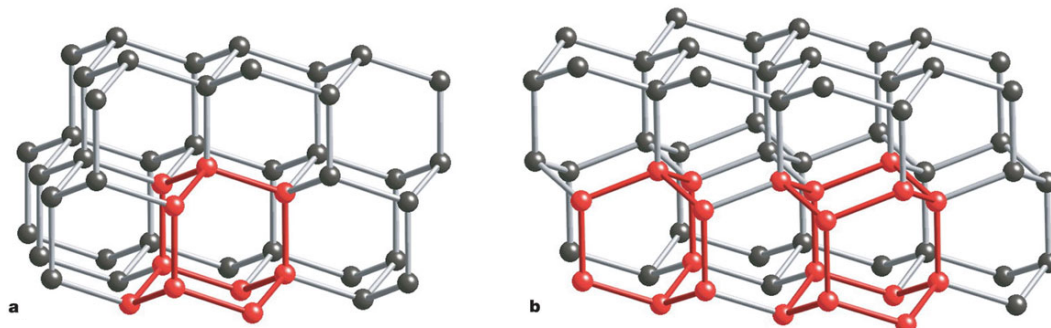
Tab. 1.2.2 Základní fyzikální vlastnosti diamantu. [8]

Vlastnost	Hodnota	Jednotka
Tvrdost	60 – 150	GPa
Pevnost v tahu	>1,2	GPa
Pevnost v tlaku	>110	GPa
Rychlost zvuku	~18 000	m/s
Hustota	3 516 – 3 525	kg/m ³
Youngův modul	880 – 1 200	GPa
Poissonovo číslo	0,2	-
Součinitel tepelné roztažnosti	1,1·10 ⁻⁶	K ⁻¹
Tepelná vodivost	900 – 2320	W/m.K
Součinitel tepelného šoku	3·10 ⁷	W/m
Index lomu (591 nm)	2,41	-
Dielektrická konstanta	5,7	-
Dielektrická pevnost	10 ⁹	V/m
Měrný elektrický odpor	10 ¹⁵ – 10 ¹⁹	Ω/m

• *Lonsdaleit*

V roce 1967 (Canyon Diablo, Arizona) byla v několika úlomcích meteoritu objevena a záhy i uměle připravena další forma uspořádání uhlíkových atomů nazvaná lonsdaleit. Jedná se o velmi vzácnou hexagonální formu diamantu, jehož struktura se může jevit podobná jako u grafitu. Při podrobném průzkumu je však oproti grafitu patrná kratší mezivrstevná vzdálenost a mírné zprohýbání vrstev.

Tento typ uhlíku vykazuje tvrdost 7 – 8 Mohsovy stupnice tvrdosti, což je méně než u diamantu. Teoretická mez pevnosti jeho mříže 152 GPa je však téměř o polovinu větší, než je mez pevnosti diamantu. Na *obr. 1.2.2b* je znázorněn rozdíl ve struktuře diamantu a lonsdaleitu. [8], [10]



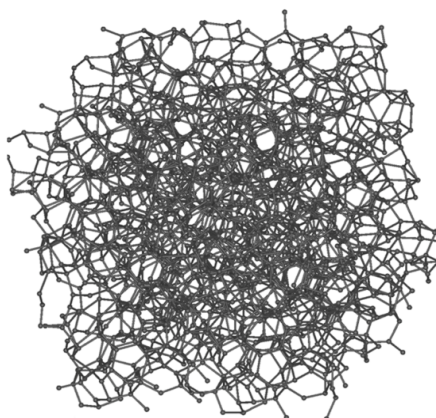
Obr. 1.2.2b Rozdíly ve struktuře (a. diamant, b. lonsdaleit „hexagonální diamant“). [30]

1.3 Další formy uhlíku

Mimo již zmíněných modifikací uhlíku existují i další formy, které jsou více či neméně důležité při technických aplikacích. V této kapitole jsou dále popsány typy jako *amorfní uhlík*, *turbostratický uhlík*, *aktivní uhlí* a *saze*.

• Amorfní uhlík

Amorfní uhlík je formou uhlíku bez pravidelné krystalové struktury. Obsahuje atomy uhlíku s hybridizací sp (atom vázán se dvěma sousedními atomy), sp^2 (atom vázán se třemi sousedními atomy) i sp^3 (atom vázán se čtyřmi sousedními atomy) a to v různém poměru. Amorfní uhlíková matrice znázorněná na obrázku 1.3a může ve své struktuře obsahovat jak velké defekty (chybějící atomy uhlíku), tak i nanokrystaly grafitu či diamantu.



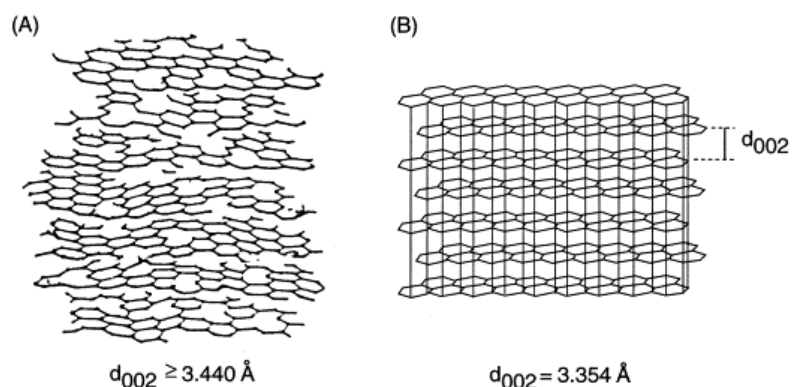
Obr. 1.3a Chaotické uspořádání struktury amorfního uhlíku. [20]

Tato modifikace se typicky vyskytuje jako složka uhlí, antracitu, sazí atp. Za amorfní formu uhlíku je též považováno aktivní uhlí. [15]

• Turbostratický uhlík

Turbostratický uhlík je izotropní forma uhlíku připravená prostřednictvím pyrolýzy uhlovodíků. Jeho vnitřní struktura je značně nepravidelná a obsahuje zpravidla velké množství defektů v podobě různě se stáčejících vrstev či chybějících uhlíkových atomů. V porovnání s uspořádáním krystalu grafitu byla zjištěna větší mezivrstevná vzdálenost, nedokonalé uspořádání grafenových vrstev nad sebou a jejich rozdílná velikost, což je zřejmé z obrázku 1.3b. [9], [25], [51]

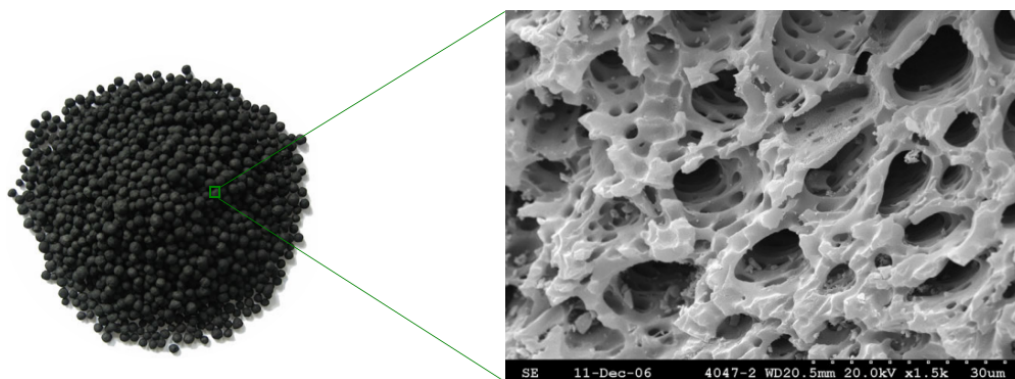
Z pohledu některých vlastností se tato struktura vyznačuje dobrou stabilitou, pevností, odolností proti opotřebení a v neposlední řadě i biokompatibilitou. Turbostratickou strukturu je též možné uspořádat při procesu zvaném grafítizace. [51]



Obr. 1.3b Turbostratická struktura (A) v porovnání s grafitovou (B). [17]

• Aktivní uhlí

Mimo již zmíněných modifikací je uhlík znám i ve formě tzv. aktivního uhlí. Tato forma se nejčastěji vyrábí tepelným rozkladem látek organického původu (dřevo, uhlí, rašelina a jiné) za nepřítomnosti kyslíku. Při rozkladu jsou z výchozího složitého organického materiálu odstraněny všechny neuhlíkaté prvky (kyslík, vodík ...) a zůstává pouze kostra tvořená vazbami C – C. Takto připravený materiál má nepravidelnou pórovitou strukturu (viz obr. 1.3c) a vyznačuje se velkým měrným povrchem s řadou různých defektů, což má za následek jeho výborné adsorpční schopnosti. [15]



Obr. 1.3c Mikroskopický pohled na strukturu aktivního uhlí (SEM). [3]

Aktivní uhlí je s úspěchem aplikováno v řadě průmyslových odvětví. Mezi obvyklé oblasti použití patří čištění vzduchu, odstraňování zápachu či toxicity plynů, čištění vody, separace plynů či regenerace různých typů rozpouštědel. [28]

• Saze

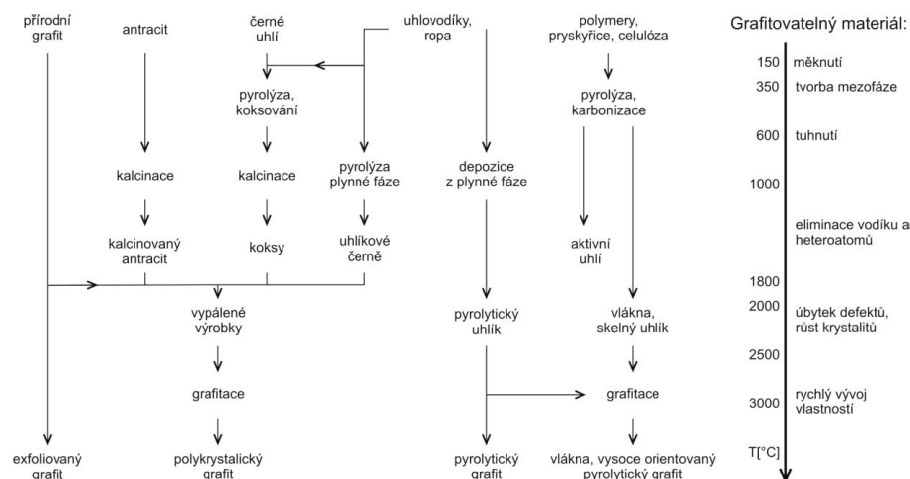
Saze jsou často zmiňovány jako amorfnní forma uhlíku, ačkoliv se z velké části jedná o nanokrystalický grafit. Saze vznikají nedokonalým spalováním organických látek (uhlovodíky, dřevo, ropa, uhlí) a jejich velikost se pohybuje v řádu 10 – 500 nm. Ze sazí připravených za speciálních podmínek (elektrický oblouk v atmosféře helia) je možné pomocí benzenu extrahovat další modifikace uhlíku C_{60} , C_{70} , C_{80} , atd., které se souhrnně nazývají fullereny. [15], [20]

V současnosti největší aplikační využití sazí je při výrobě kaučukových pneumatik, kde slouží jako plnivo ovlivňující vlastnosti a vzhled výsledného produktu. K těmto účelům se využívá přibližně 85 % průmyslově vyrobených sazí.

1.4 Princip přípravy uhlíkových materiálů

Uhlíkové materiály jsou definovány jako libovolná pevná forma uhlíku černé barvy, obsahující eventuelně stopové množství atomů jiných prvků. Tato definice je dána francouzskou společností (GFEC), která se zabývá výzkumem v oblasti uhlíku. Většina takto definovaných materiálů je získávána pyrolýzou organických sloučenin. Výjimku tvoří přírodní grafit, který je možno v takovém stavu již nalézt. [9]

Jako typické zdroje uhlíku pro uhlíkové materiály lze uvést *černé uhlí*, *antracit*, *uhlovodíky* a *přírodní grafit*. Na níže uvedeném obrázku 1.4a je znázorněno schéma popisující vztahy mezi vstupními surovinami, tepelným zpracováním a výstupními uhlíkovými materiály. [9]



Obr. 1.4a Schéma přípravy uhlíkových materiálů. [9]

1.4.1 Pyrolýza

Pyrolýzou se rozumí termický rozklad látek organického původu jako je ropa, uhlí, polymery, smoly a uhlovodíky, kde produktem je pevná, kapalná a plynná fáze. Tento proces probíhá v nepřítomnosti dalších chemických činitelů (především kyslíku) a jeho účelem je v tomto případě odstranění všech neuhlíkatých prvků obsažených v dané sloučenině. [9]

Pyrolýza může probíhat v zásadě dvěma způsoby:

1.) Nízkoteplotní cestou

Proces probíhá při postupném zvyšování teploty od 200 do 1000 °C. V závislosti na tom, zdali dochází k měknutí materiálu a jeho zkapalnění hovoříme o koksování. V opačném případě se jedná o karbonizaci. Jevy probíhající při nízkoteplotním rozkladu jsou velmi složité. Obecně lze hovořit o následujících:

- Roztrhání vazeb v původním materiálu za vzniku volných radikálů.
- Reakce mezi volnými radikály – vznik přechodných struktur.
- Reorganizace uhlíkových atomů do hexagonální struktury s následným růstem molekulové hmotnosti.

Poslední stádium pyrolýzy spočívá v odstranění zbytkových heteroatomů, zejména potom vodíku, kdy při teplotě 900 °C jejich množství nepřekračuje 3 %. [9]

2.) Vysokoteplotní cestou

Proces probíhá při teplotách nad 1000 °C. Pyrolýza provedená tímto způsobem vede ke vzniku uhlíkových černí či kompaktního pyrolytického uhlíku. [9]

• *Kapalný stav – vliv na grafitizaci*

Pokud nedojde při pyrolýze k měknutí a přechodu kapalným stavem, vzniká takzvaný prekurzor, který je těžko grafitovatelný. Jako příklad je možné uvést dřevěné uhlí. Dojde-li však k přechodu kapalnou fází, získáváme grafitovatelný materiál.

V kapalném stavu je možná větší mobilita vzniklých molekul, které se začnou shlukovat do lamel. Lamely se následně uspořádávají do paralelních vrstev a začínají vytvářet mikrosferule, což jsou v podstatě značně anizotropní tekuté krystaly, které představují oddělené fáze v izotropním kapalném prostředí (tzv. mezofáze). Jednotlivé mikrosferule se navzájem spojují, což má za následek jejich růst. Pokud se velikost původních lamel rozšíří v makroskopickém měřítku, dochází ke vzniku anizotropního uhlíku, který je snadno grafitovatelný. [9]

1.4.2 Grafitizace

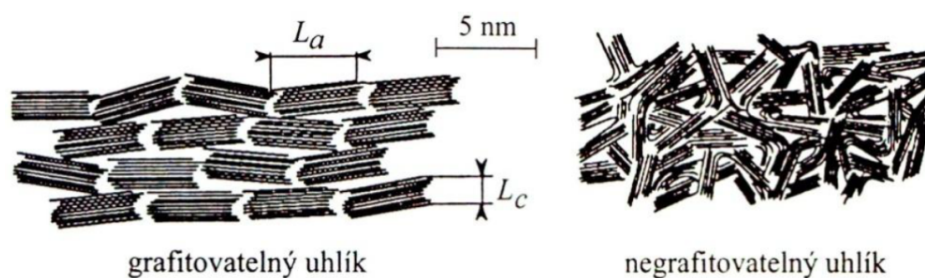
Grafitizace je závěrečnou fází přeměny organické hmoty ve stabilní grafit. V aromatických vrstvách vzniklých během pyrolýzy jsou atomy uhlíku již uspořádány do hexagonálního motivu. Tyto vrstvy se stávají součástí shluků vedoucích k tvorbě krystalitů. Takové krystality mají před grafitizací délku několika setin mikrometrů, větší mezivrstevnou vzdálenost a nedokonalé uspořádání grafenových rovin nad sebou. Toto uspořádání se nazývá turbostratické (viz *podkapitola 1.3*) a vyznačuje se množstvím defektů (chybějící atomy, stáčení vrstev apod.). [9], [40]

Podstata grafitizace spočívá v eliminaci defektů grafenových rovin, nárůstu krystalitů, zmenšení mezivrstevné vzdálenosti a zlepšení trojrozměrného uspořádání vrstev. Toho je možné dosáhnout působením vysokých teplot v rozmezí 2000 - 3000 °C. Takto vzniklé krystaly samozřejmě nejsou zcela dokonalé a bez vad. Úroveň přeměny je závislá především na předchozí orientaci krystalitů, která je tvořena již během prvotního termálního rozkladu. [9]

• Grafitovatelné a negrafitovatelné materiály

Je-li materiál grafitovatelný či nikoliv se projeví již během pyrolýzy. Přibližný strukturní rozdíl mezi oběma typy je demonstrován pomocí obrázku 1.4.2. Pokud mají vzniklé krystality souhlasnou orientaci, bude moci jejich velikost snadno narůstat až do vzniku struktury blížící se ideálnímu krystalu.

Jak již bylo výše uvedeno, v případě grafitovatelných materiálů bude působením vysokých teplot eliminována většina přítomných defektů, vzroste velikost krystalitů, poklesne mezivrstevná vzdálenost na rozměr podobný dokonalému krystalu a změní se fyzikální vlastnosti (významný nárůst tepelné a elektrické vodivosti). [9]



Obr. 1.4.2 Rozdíl ve struktuře grafitovatelných a negrafitovatelných materiálů. [9]

Uhlík, který nelze grafitovat je výsledkem karbonizace. Neprošel tedy kapalnou fází a nevytvořila se u něj mezofáze. Lamely s opakujícím se hexagonálním motivem jsou v něm sice obsaženy, ale jsou malé a tvoří agregáty jen o několika paralelních vrstvách.

Takovéto agregáty bývají obvykle nahodile orientované a to především u materiálů, jejichž prekurzory obsahují ve větším množství kyslík a síru. Nahodilá orientace zamezuje dalšímu růstu krystalitů. Při procesu grafitizace zůstávají tyto materiály v pevném stavu a v okolí teplot 2500 – 3000 °C prodělávají jen minimální vývoj vlastností obvyklých pro grafitovatelné materiály. [9]

1.5 Progresivní uhlíkové materiály

Autor se zde zaměřil na uhlíkové materiály, které mají díky svým vlastnostem nejširší pole praktického uplatnění. Do této kategorie patří *pyrolytický uhlík*, *pružný grafit*, *skelný uhlík*, *uhlíkové aerogely* a *uhlíková vlákna*.

• *Pyrolytický uhlík (grafit)*

Pyrolytický uhlík je monolitický materiál získávaný rozkladem plynných uhlovodíkových prekurzorů, které přichází do kontaktu s podkladem zahřátým na vysokou teplotu. Rozsah teplot je zde přibližně 730 – 1830 °C. Nejběžněji používaným prekurzorem bývá metan, který je obvykle pyrolyzován při teplotě 1100 °C. Průběh reakce lze zjednodušeně popsat rovnicí ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$). Pyrolytický grafit lze vyrobit obdobnou cestou jako pyrolytický uhlík. Teploty podkladu jsou zde vyšší, přibližně nad 1830 °C. Pyrolytický grafit je také možné získat grafitizací pyrolytického uhlíku. Mezi charakteristické vlastnosti patří zejména nepropustnost pro plyny, žáruvzdornost a biokompatibilita. Tepelná a elektrická vodivost je silně závislá na stupni orientace vrstev a je vyšší ve směru grafitických rovin. [6], [28]

Díky svým vlastnostem nachází tento materiál využití při speciálních aplikacích, jakými jsou například výstelky raketových trysek, opouzdrnění jaderných paliv, pokryvy kyvet a elektrod v analytické chemii či výroba otěruvzdorných povlaků pro optické kabely. Jak ukazuje *obr. 1.5a*, biokompatibilita společně s odolností proti otěru lze využít při medicínských aplikacích k výrobě náhrad malých kloubů. [6], [29]

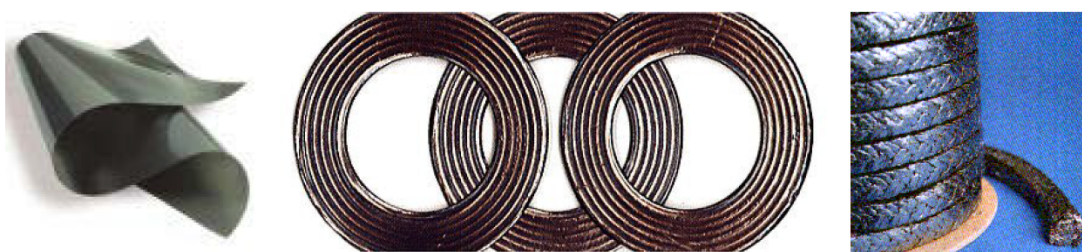


Obr. 1.5a Aplikace pyrolytického uhlíku jako náhrady prstního kloubu. [29]

- **Pružný grafit**

Tento materiál vzniká interkalační reakcí přírodního nebo vysoce orientovaného pyrolytického grafitu s oxidačními činidly (např. H_2SO_4). Po tepelném zahřátí dochází k exfoliaci komplexu, která se projeví významným nárůstem objemu. Takto vzniklý nízkohustotní expandovaný grafit je lisován bez pojidel a výztuže na pružné fólie. Vrstevnatá struktura má za následek jeho silnou anizotropii.

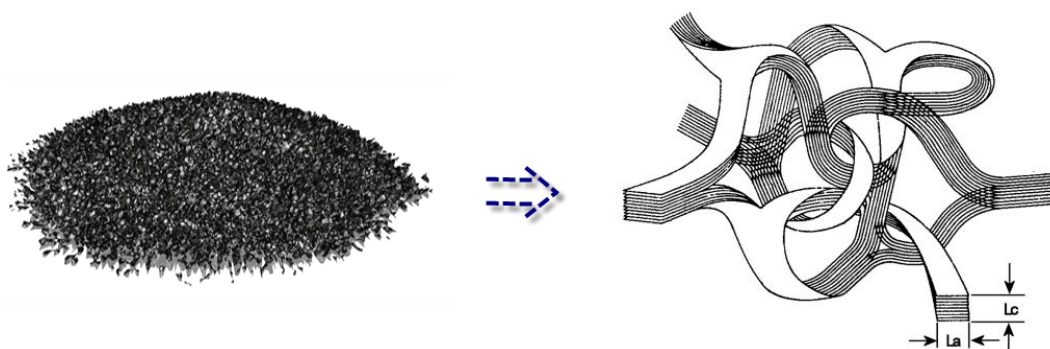
Pružný grafit se vyznačuje snadnou zpracovatelností a velmi dobrou chemickou a tepelnou odolností, což ho předurčuje pro řadu aplikací. S úspěchem se používá při výrobě těsnění (viz *obr. 1.5b*) pracujících v širokém rozsahu teplot či v agresivních médiích. Z důvodu nesmáčivosti roztavenými kovy může být využit jako výstelka forem nebo pro konstrukci topného článku. [6], [9]



Obr. 1.5b Příklady výrobků z pružného grafitu (fólie, těsnící kroužky, těsnící provaz). [6]

- **Skelný uhlík**

Anglicky glassy carbon je monolitický negrafitující uhlík, který se vyznačuje velkou izotropií strukturních i fyzikálních vlastností. Princip jeho přípravy je založen na pyrolýze termosetových polymerů v pevném stavu, které mají trojrozměrně zesíťovanou strukturu. Karbonizace je obvykle prováděna při teplotách 800 – 1200 °C. Podle účelu využití může následovat další zpracování za vyšších teplot (do 3000 °C). V důsledku karbonizace v pevném stavu jsou vzniklé grafenové vrstvy neuspořádané bez možnosti jejich růstu. Vzniklý materiál o hustotě 1,50 g / cm³ je tvrdý, izotropní s nízkou tepelnou a elektrickou vodivostí a prakticky nepropustný pro plyny a kapaliny. [6], [28]



Obr. 1.5c Strukturní model skelného uhlíku (spleťitá ‚páskovitá‘ struktura). [34]

Při výrobě skelného uhlíku je tedy prvotní operací karbonizace výchozího polymeru. Po dokončení operace se zuhelnatělý materiál rozele na požadovanou zrnitost, kde vzniklá zrna slouží jako základní materiál pro další zpracování a výrobu příslušných produktů. V praxi se používá jako náhrada křemenného skla, platiny, v chemických laboratořích či metalurgii. Specifickou aplikací tohoto materiálu je použití při výrobě stavebních prvků v jaderné technice. Díky své biokompatibilitě nachází uplatnění i v medicíně. [6], [9]

► Typické vlastnosti výše uvedených materiálů jsou pro možnost vzájemného porovnání uvedeny zde v tabulce.

Tab. 1.5a Charakteristické fyzikální vlastnosti pružného, pyrolytického a skelného uhlíku. [6]

	pružný grafit		pyrolytický uhlík		skelný uhlík
vlastnosti		⊥		⊥	
hustota [g.cm^{-3}]	0,9 - 1,1		1,7 - 2,2		1,4 - 1,5
pevnost v tlaku [MPa]		125	105	420	300 - 420
pevnost v tahu [MPa]	5	0,001	100	7-10	40 - 50
E-modul [GPa]			25		26 - 30
pevnost v ohybu [MPa]			150	100	90 - 250
součinitel délkové teplotní roztažnosti [10^6K^{-1}]	3	100	0,9	25	2 - 3,5
tepelná vodivost [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	190	7	400	0,9	4 - 5
měrný elektr. odpor [$10^6 \Omega\text{m}$]	10	650	5	6000	10 - 50

• Uhlíková vlákna

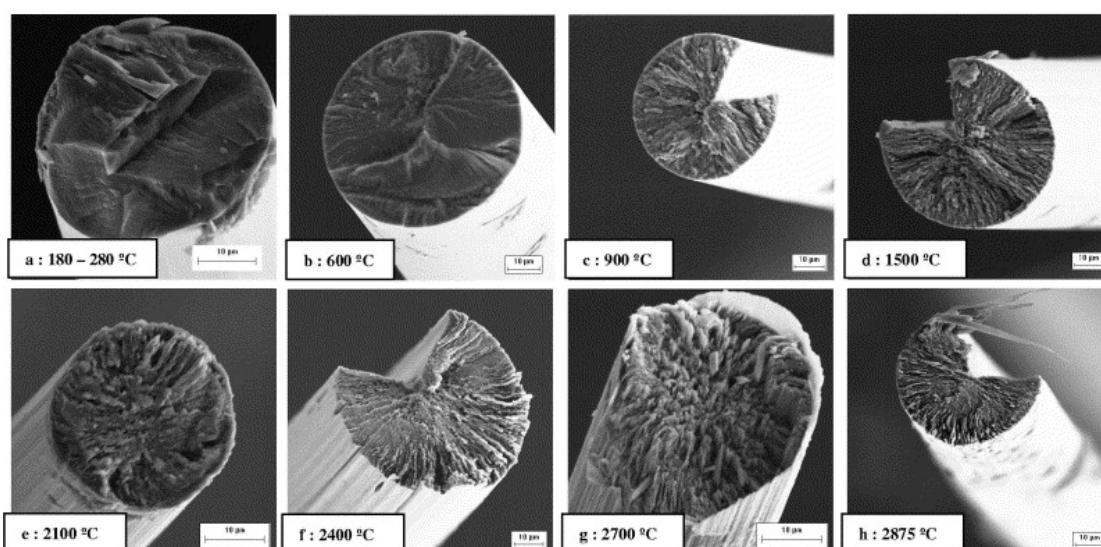
První záznam o výrobě uhlíkového vlákna učinil vynálezce Tomas A. Edison roku 1879 při karbonizaci bavlněné nitě, která měla záhy sloužit jako vlákno pro žárovku. Jeho úsilí však nedosáhlo odpovídajícího výsledku, a proto nakonec nahradil ono vlákno wolframovým drátkem. [28]

Pojem uhlíková vlákna zahrnuje všechna vlákna obsahující uhlík v jeho různých modifikacích. Jako speciální podskupina jsou označována vlákna grafitová, která vznikají při vysokých teplotách (2400 - 3000 °C) a vyznačují se hexagonální vrstevnatou strukturou s výrazně odlišnými vlastnostmi oproti negrafitické formě. Výroba uhlíkových vláken je realizována řízenou pyrolýzou vhodných prekurzorů, mezi které se řadí polyakrylonitrilová vlákna, viskózová vlákna či vlákna na bázi mezifázových smol (zbytky po frakční destilaci ropy, černého uhlí apod.). Výtěžnost jednotlivých typů prekurzorů je značně rozdílná a pohybuje se v řádech 20 – 25 % u viskózy, 45 – 50 % u PAN. O poznání větší výtěžek uhlíkových vláken je z prekurzorů

na bázi smol, a to 75 – 80 %. Z tohoto materiálu je navíc možno připravit značně orientované struktury s vysokými hodnotami parametrů. [16]

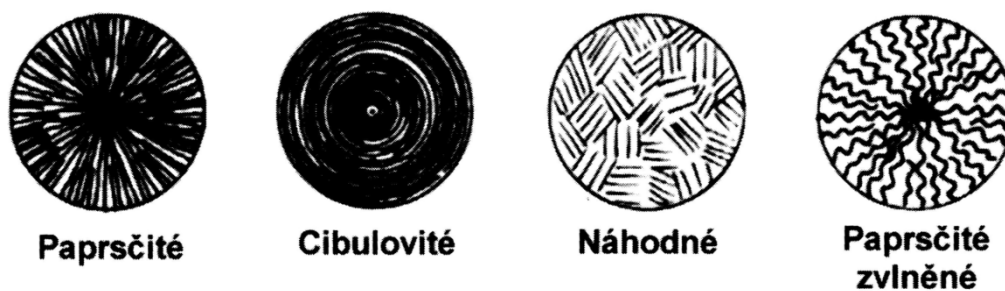
► *Postup výroby uhlíkových vláken lze obecně shrnout do následujících čtyř kroků a pro názornost strukturních změn i demonstrovat níže uvedeným obrázkem 1.5d.* [16], [19]

- 1.) Příprava vlákněného prekurzoru pomocí tavného zvlákňování nebo zvlákňování z roztoku. Vyrobená vlákna se v dalších krocích převádí na uhlíková.
- 2.) Stabilizace a oxidace prekurzoru vedoucí ke vzniku netavitelné zesítěné struktury. Provádí se na vzduchu působením teplot v rozmezí 200 – 400 °C.
- 3.) Karbonizace v inertní atmosféře (standardně N₂) při teplotách 1000 – 2000 °C. Dochází k převádění na uhlíková vlákna s obsahem uhlíku přibližně 85 – 95 %.
- 4.) Grafitizace v inertní atmosféře při teplotách 2400 – 3000 °C. Dochází k nárůstu obsahu uhlíku ve vláknech přibližně na 99 % a ke vzniku uspořádané struktury.



Obr. 1.5d Prekurzor smol - průběh přeměny vnitřní struktury vlivem působení teplot SEM. [19]

▪ Kategorizaci uhlíkových vláken podle míry uspořádanosti vrstev uvnitř vlákna je obvykle problematické provádět. Podle uložení grafenových vrstev v průřezu vlákna lze rozlišit čtyři hlavní typy struktur, jejichž model je uveden na obrázku 1.5e. [28]



Obr. 1.5e Modelové znázornění čtyř hlavních typů uspořádání grafenových vrstev. [28]

Dle použitého prekurzoru a technologického postupu výroby je možné získat řadu vláken od vysoce pevných (HS), středně modulových (IM), vysoko modulových (HM) až po vlákna s extrémně vysokým modulem (UHM). Některé jejich parametry jsou vyjádřeny v následující tabulce. [16]

Tab. 1.5b Parametry uhlíkových vláken. [16], [25]

Typ vlákna	Pevnost [GPa]	Tažnost [%]	Modul [GPa]
HM	1,9 – 3,6	0,4 – 0,7	350 – 540
IM	3 – 4	1,3 – 1,6	230 – 300
HS	4 – 7	1,7 – 2,4	235 – 350
UHM	2,5 – 4	0,2 – 1,3	550 – 965

Možností praktického využití těchto materiálů existuje značně velké množství. Hlavní aplikační potenciál uhlíkových vláken současnosti se nachází při výrobě výztuží pro kompozitní díly. Vlastnosti kompozitu jsou dány zejména vlastnostmi vláken, vlastnostmi matrice, rozmístěním vláken v matrici a technologickým postupem výroby. Výsledný synergický efekt by měl být vždy větší, než prostý součet vlastností jednotlivých složek kompozitu. Mezi největší odběratele kompozitních dílů na bázi uhlíkových vláken se řadí automobilový průmysl, letecký průmysl či kosmonautika. V menší míře je jich využíváno pro výrobu sportovních potřeb, různých konstrukčních prvků atp. Použití těchto materiálů umožňuje výrazným způsobem redukovat celkovou hmotnost produktu či zařízení. Na *obr. 1.5f* je pro zajímavost uvedena jedna z velmi speciálních aplikací uhlíkového kompozitu v leteckém průmyslu. [9], [25]



Obr. 1.5f Letecký motor GE90-115B. Lopatky turbíny jsou vyrobeny z velkého množství vrstev multiaxiální uhlíkové tkaniny zalité v epoxidové matrici. [9]

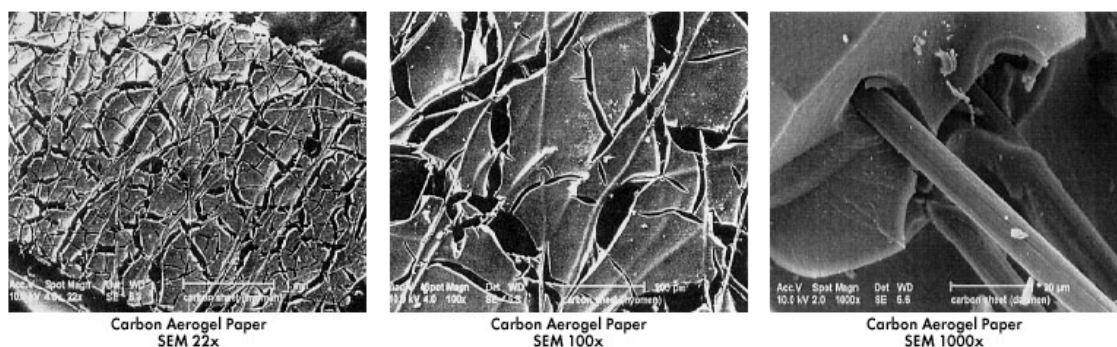
• **Uhlíkové aerogely**

Tento typ uhlíkových materiálů je vyráběn karbonizací aerogelů připravených z resorcinol-formaldehydových pryskyřic. Tabulka 1.5c vystihuje jejich typické fyzikální vlastnosti, mezi něž se řadí nízká měrná hmotnost, velký měrný povrch, velmi nízká telená vodivost a zajímavé elektrické vlastnosti.

Tab. 1.5c Vlastnosti uhlíkových aerogelů. [6]

vlastnost	rozsah hodnot
hustota [g.cm^{-3}]	0,25 – 1,0
měrný povrch BET [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$]	400 – 1200
modul pružnosti v tlaku [MPa]	3000
elektrický odpor [ohm.cm]	0,01 – 0,05
tepelná vodivost [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	0,08 – 0,4
elektrická pevnost [kV.cm^{-1}]	120 – 140
kapacitance [F.g^{-1}]	15 – 30
propustnost plynů [cm^2]	10^{-12} – 10^{-10}

Uhlíkové aerogely nacházejí uplatnění také jako tepelné izolace, ale přednostně jsou využívány při konstrukci dobíjecích baterií a palivových článků. Díky jejich měrnému povrchu se aplikují též jako nosiče katalyzátorů. Z obr. 1.5g je patrný strukturní pohled na uhlíkový aerogel, který byl vyroben ve formě papíru. [6]



Obr. 1.5g Struktura uhlíkového aerogelu ve formě papíru (elektronová mikroskopie). [6]

2. Uhlíkové nanomateriály a nanočástice

V souvislosti s touto kapitolou je třeba uvést pojem Nanotechnologie. Za průkopníka tohoto vědního oboru je považován americký fyzik Richard Phillips Feynman, který roku 1959 jako první nastínil svou vizi o nanotechnologii při příležitosti zasedání Americké fyzikální společnosti na Kalifornské technologické univerzitě (CALTECH). Jeho přednáška s názvem „*Tam dole je spousta místa*“ pojednávala o možnostech praktického využití světa atomů v budoucnosti. Obecně lze za Nanotechnologie označit takový obor výzkumu a vývoje, který se zabývá cíleným vytvářením a aplikacemi struktur v měřítku nanometrů, kde konstrukčními prvky jsou molekuly či dokonce samotné atomy. Mezi takovéto struktury nepochybně patří i uhlíkové nanomateriály a nanočástice. [8], [49]

Nanomateriály na bázi uhlíku představují jedny z nejdiskutovanějších a nejperspektivnějších typů nanomateriálů současnosti. Rozsáhlý výzkum uhlíku v submikronové oblasti byl započat společně s rozvojem nanotechnologií v polovině osmdesátých let a převážně pak na začátku let devadesátých s objevem nových alotropických modifikací uhlíku v podobě nanočástic. [20]

Za nanočástice lze obecně považovat takové typy materiálů, jejichž vnitřní struktura má alespoň jeden rozměr od jednoho do 100 nm. Typy nanočástic je možné individuálně rozdělit dle řady kvalitativních parametrů, nicméně podle normy ISO/TS 27687 je výchozím parametrem pro třídění nanoobjektů počet souřadnic, ve kterých příslušná struktura splňuje rozměrový interval 1 – 100 nm. Omezení spodní rozměrové hranice na 1 nm slouží k vyčlenění samotných atomů, tedy stavebních jednotek dané hmoty. [8], [20]

Z geometrického hlediska lze uhlíkové nanočástice rozdělit následovně:

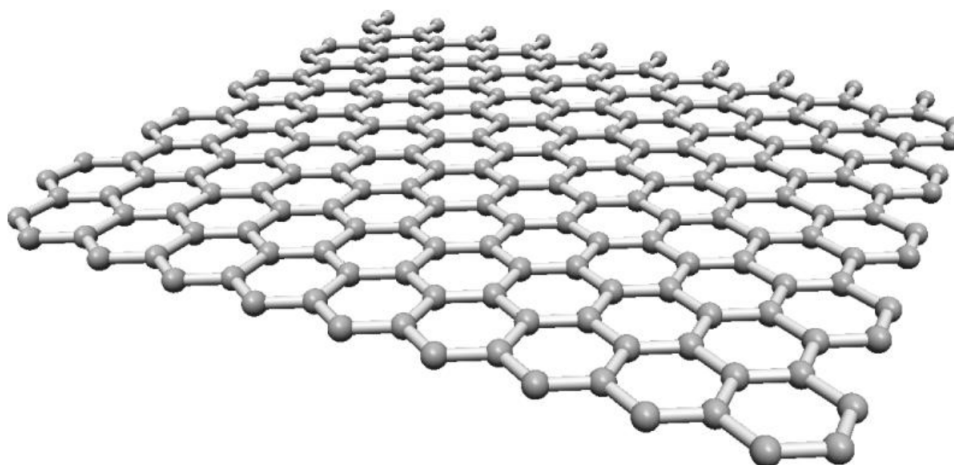
- *0 dimenzionální* – částice dosahující rozměrů jednotek nanometrů ve všech souřadných osách (fullereny 1985).
- *1 dimenzionální* – částice s jedním rozměrem nad 100 nm. Dosahují tedy příslušných rozměrů ve dvou souřadných osách (nanovlákná, nanotyčky, nanotrubice 1991).
- *2 dimenzionální* – částice se dvěma rozměry nad 100 nm. (plošné nanoobjekty, grafen 2004).
- *3 dimenzionální* – částice se všemi rozměry v okolí 100 nm (nanokrystaly – nanokrystalický diamant 1994).

Jednotlivé typy uhlíkových nanomateriálů se od sebe liší nejen svou strukturou, ale i jedinečnými mechanickými, elektrickými, chemickými, optickými, tvarovými a dalšími vlastnostmi, které je předurčují pro speciální aplikace. Jako příklady je možno uvést využití v elektronice (paměťová média, displeje, integrované obvody, fotovoltaika), strojírenství (speciální maziva, mechanicky odolné povrchy), v medicíně (cílená doprava léčiv), vojenský, chemický, automobilový průmysl, nanokompozitní materiály, eventuelně i v senzorce (senzory plynů, biosenzory, elektrochemické senzory) a další. [8], [20]

► V nadcházejících podkapitolách jsou představeny uhlíkové nanomateriály a nanočástice, mezi které se řadí *grafen*, *fullereny*, *nanodiamanty*, *uhlíková nanovlákná* a *uhlíkové nanopěny*. **Uhlíkové nanotrubičky** jsou vzhledem k zaměření této práce podrobněji popsány v samostatné kapitole č. 3.

2.1 Grafen

Grafen je alotropem uhlíku, jehož struktura v podstatě představuje jednu vrstvu již zmiňovaného grafitu. Tvoří tedy jakousi 2D nanodestičku složenou z jediné vrstvy sp^2 vázaných atomů uhlíku pospojovaných do šestiúhelníkové struktury podobné včelím plástvím (viz obr. 2.1a). Tloušťka takové vrstvy odpovídá přibližně rozměru jednoho atomu uhlíku (0,16 nm). Meziatomární vzdálenosti jsou zde 0,142 nm. [20]

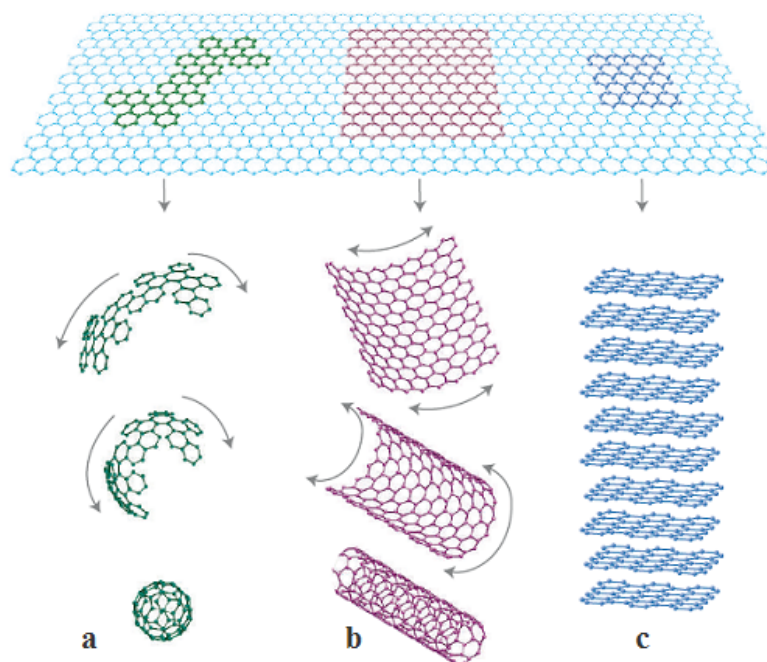


Obr. 2.1a Model grafenové nanodestičky s hexagonální strukturou. [20]

Grafen byl jako materiál studován již delší dobu, kde předpokladem bylo, že vzhledem ke své jediné atomární vrstvě bude nestabilní s tendencí vytvářet jiné uhlíkové útvary. Poprvé se jej podařilo syntetizovat v roce 2004 týmu vědců okolo Konstantina Novoselova a André Geima z Manchesterské univerzity společně ve spolupráci s ruskou Akademií věd. Za tento objev získali v roce 2010 Nobelovu cenu za fyziku. [20]

Při vědeckých experimentech bylo zjištěno, že přenos elektronů probíhá v grafenové vrstvě pozoruhodnou rychlostí a jeho elektrická vodivost je lepší než u křemíku. Tento fakt jej předurčuje pro realizaci vysokorychlostních nízkosumových tranzistorů, které najdou uplatnění zejména v počítačové elektronice při výrobě procesorů a jiných integrovaných obvodů pracujících na vysokých frekvencích. Pro srovnání lze uvést, že klasickými křemíkovými tranzistory bylo s nejpokročilejší technologií dosaženo hranice 40 GHz. Oproti tomu první vzorky grafenových tranzistorů testované týmem pracovníků společnosti IBM dosahovaly pracovní frekvence až 100 GHz. Další významnou vlastností grafenu, která byla zjištěna při sérii experimentů je jeho vynikající tepelná vodivost. Její rozměr je v řádu $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, což představuje přibližně 2,5 násobek tepelné vodivosti naměřené u diamantu, který drží své prvenství u přírodních materiálů. [20]

Z obrázku 2.1b je zřejmé, že grafen mimo jiné představuje i základní stavební prvek některých dalších uhlíkových alotropů, jakými jsou fullereny, nanotrubičky, nebo již zmiňovaný grafit. [2]



2.1b Grafen jako základ některých dalších alotropů (**a.** fulleren, **b.** nanotrubičky, **c.** grafit). [2]

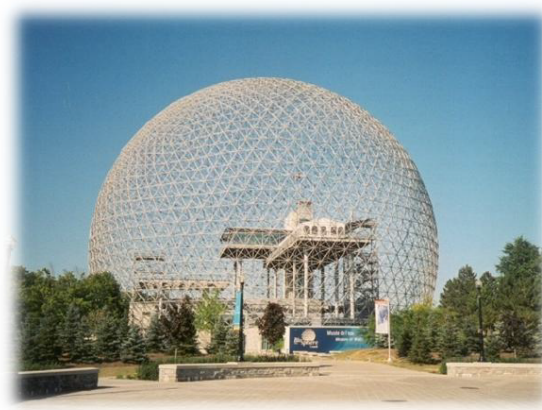
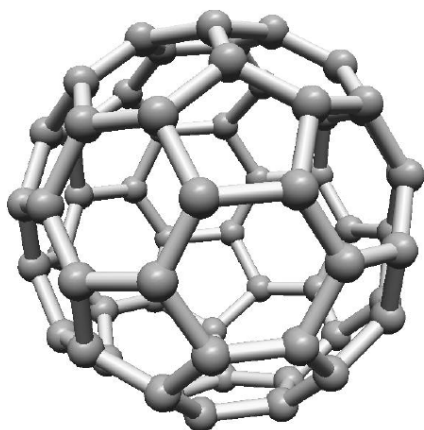
- Z technologického hlediska existuje několik metod přípravy grafenové vrstvy, jakými jsou například epitaxní růst z karbidu křemíku (SiC) při vysokých teplotách či epitaxní růst na kovových substrátech (Ru, Ir, Ni, Cu). Nutno však podotknout, že masivní syntéza grafenu je v současnosti stále dosti komplikovaná a nákladná, což vede ke zpomalení jeho zavádění do průmyslové výroby. [20]

2.2 Fullereny

Podobně jako grafen a uhlíkové nanotrubičky patří i fullereny mezi uměle připravené alotropy uhlíku, které jsou zařazeny do oblasti nano. Nicméně jejich rozměry pohybující se řádově od desetin nanometrů je řadí již spíše mezi subnanomateriály. [20]

Historie fullerenů počala rokem 1965, kdy byla Schulzem popsána jejich předpokládaná struktura. V roce 1985 vědecký tým Sussexské univerzity (Velká Británie) pod vedením Harolda Krota uskutečnil jako první syntézu fullerenu C_{60} (*model viz obr. 2.2a*). Stalo se tak při experimentech se zplyňováním grafitu pomocí pulzního laseru v atmosféře helia, kde díky nadzvukové expanzi proudu helia dochází k výraznému ochlazení vznikajících uhlíkových produktů na teploty blízké absolutní nule, čímž dochází k jejich stabilizaci. Za tento objev jim byla v roce 1996 společně s Curlem a Smalleyem udělena Nobelova cena za chemii. [8], [20]

Název fullerenu byl odvozen od zvláštních staveb ve tvaru síťovaných kopulí konstrukčně složených z pětiúhelníků a šestiúhelníků, které byly navrženy americkým matematikem a vynálezcem Richardem Buckminster Fullerem. [20]



Obr. 2.2a Vlevo molekula fullerenu C_{60} . Vpravo EXPO 1967 Montreal - Buckminster Fuller. [20]

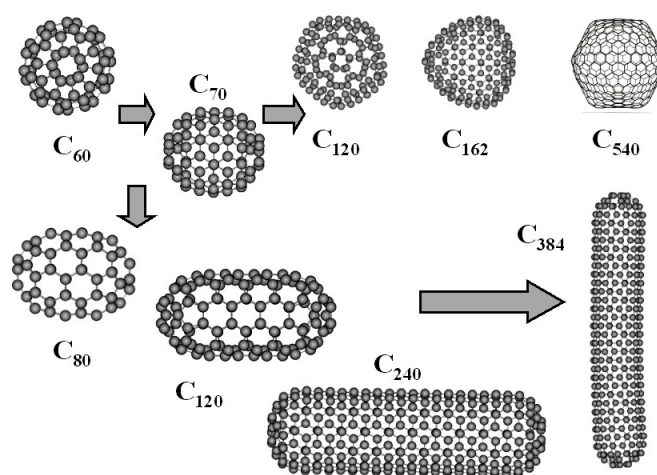
Strukturně se jedná o makromolekuly, které jsou tvořeny jedinou grafenovou vrstvou s uspořádáním atomů uhlíku do tvaru pentagonů a hexagonálních ploch. Tato vrstva je prostorově sbalena do uzavřeného sférického či elipsoidního tvaru, což je zřejmé i z obrázku 2.2b. Nejvýznamnějším představitelem fullerenů je právě C_{60} , který je ze všech nejstabilnější a nejsymetričtější. Je tvořen šedesáti atomy uhlíku ve vzájemně „téměř“ stejných vzdálenostech daných průměrnou délkou kovalentní vazby 1,43 Å. Charakteristická je zde trigonální hybridizace sp^2 a vazebné energie 7,58 eV/atom. Průměr molekuly C_{60} je pouhých 7,09 Å, což bylo experimentálně ověřeno na základě nukleární magnetické rezonance. Fullereny mají celou řadu zajímavých vlastností, jako

je například supravodivost i při relativně vysokých teplotách (19 – 40 K) nad absolutní nulou. Za zmínku stojí i jejich výborná odolnost vůči vnějším fyzikálním vlivům, jako je působení teplot a tlaků. [6], [8], [20], [28]

Z obrázku 2.2b je taktéž patrné, že fullereny představují velkou skupinu uhlíkových molekul prostorových tvarů. Horní hranice velikosti je těžko definovatelná, neboť postupem času byly objeveny makromolekuly obsahující až několik tisíc atomů uhlíku. Fullereny se zpravidla skládají z dvanácti pětiúhelníků a k šestiúhelníků, kde pro k platí:

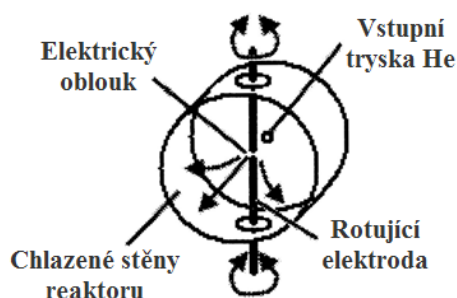
$$k = \frac{n}{2} - 10, \quad (1)$$

A kde n je celkový počet uhlíkových atomů příslušného fullerenu. [6], [8]



Obr. 2.2b Přechod od C_{60} k obřím molekulám C_{540} a nanotubicím. [6]

▪ V praxi existuje několik technologií syntézy fullerenů, které využívají tepelné procesy přípravy. Na obr. 2.2c je uvedeno schéma v současnosti nejpoužívanější metody přípravy fullerenů pomocí elektrického výboje střídavého nebo stejnosměrného proudu 50 – 100 A mezi rotujícími grafitovými elektrodami. Vzdálenost grafitových elektrod je přibližně 1 mm a výroba probíhá za normálního nebo sníženého tlaku (25 kPa) v atmosféře helia, argonu nebo jejich směsí. Výbojem odpařovaný grafitový materiál následně kondenzuje na chlazeném povrchu reaktoru. [8]



Obr. 2.2c Schéma reaktoru sloužícího k přípravě fullerenů metodou elektrického výboje mezi rotujícími grafitovými elektrodami. [8]

Tímto způsobem je získávána směs uhlíkových materiálů s přibližně 13 % fullerenů C_{60} , 2 % C_{70} a malé množství fullerenů větších velikostí. Dalším krokem bývá separace jednotlivých typů fullerenů pomocí chromatografie v roztoku benzenu či toluenu. [8]

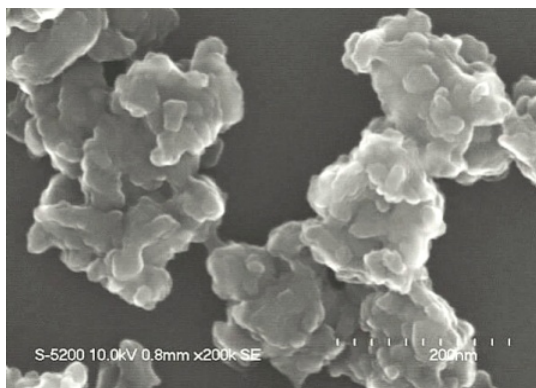
• Možnosti využití fullerenů

Fullereny mají díky svým unikátním vlastnostem celou řadu uplatnění, o čemž svědčí i stovky patentů v oblasti optiky, mikroelektroniky, biologie, supravodivosti, medicíny, chemie, kosmetiky, metalurgie, elektrochemie a dokonce i možnosti ukládání jaderných odpadů. V současnosti nejrozšířenější aplikací je jejich využití jako materiálů pro syntézu diamantů a diamantových vrstev, kdy použití fullerenů místo grafitového materiálu snižuje teploty a tlaky nezbytné pro tvorbu diamantů. Fullereny nachází využití také jako polymerní aditiva, kde díky své malé velikosti mohou být snadno začleněny do jiné polymerní struktury a vytvářet tak materiály se specifickými fyzikálními vlastnostmi (zlepšená vodivost, mechanické vlastnosti apod.). [8], [28]

Jako další, velmi aktuální a rozsáhlá sféra uplatnění se jeví využití fullerenů v medicíně a farmacii. Jde například o nosiče dopravující léky na konkrétní místo v organismu, neboť do dutiny fullerenů je možné vpravit jiné atomy či molekuly a vytvořit tak novou generaci speciálních léků. Fullereny fungují také jako antioxidanty velmi dobře reagující s volnými radikály, které jsou příčinou poškození buněk. Jejich pohltivost je přibližně 20 volných radikálů na jeden fulleren, čímž až stokrát převyšují současné antioxidanty, jako je vitamín E. Velké farmaceutické společnosti zkoumají možnosti využití těchto materiálů pro léčbu nemocí způsobených volnými radikály, kde typickým zástupcem je Alzheimerova či Parkinsonova choroba. [20]

2.3 Nanokrystalický diamant

Na snímku 2.3a z rastrovacího elektronového mikroskopu je možné vidět nanokrystaly diamantu o rozměrech řádově stovek nanometrů.



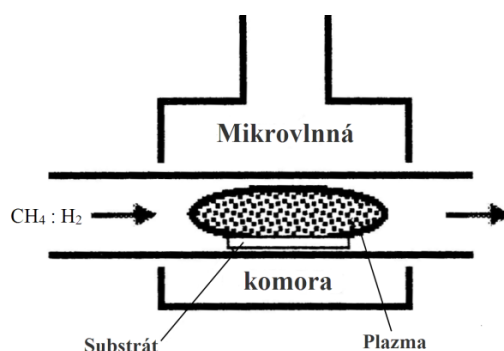
Obr. 2.3a Nanokrystaly diamantu (SEM). [33]

V současné době se pro výrobu nanodiamantů, potažmo diamantů a jejich vrstev používají tři hlavní typy technologií, které jsou ve stručnosti představeny v níže uvedeném textu.

1.) Technologie CVD (Chemical Vapor Deposition)

Nanodiamanty vznikají depozicí z plynné fáze. Základem úspěchu CVD technologie pro tvorbu nanodiamantů bylo použití nejen uhlovodíků, ale směsi uhlovodíků s vodíkem, který po disociaci leptá vznikající grafit, čímž zajišťuje růst pouze čistého diamantu. K tvorbě nanodiamantových vrstev se nejčastěji používá směs $\text{CH}_4 : \text{H}_2$. Koncentrace metanu bývá nízká, pro tvorbu nanodiamantů přibližně 1,5 %.

Základem CVD procesů tvorby nanodiamantů je aktivace chemických reakcí vstupujících prekurzorů působením plazmy. Nejrozšířenějším typem CVD technologie je systém založený na generování plazmy v okolí deponovaného substrátu za pomoci mikrovlnného záření. Princip spočívá ve vhánění předehřátého plynného prekurzoru do reaktoru (viz obr. 2.3b). Tento plyn je plazmou aktivován a následná tvorba diamantu probíhá na vhodném mikroporézním substrátu vyhřívaném na teplotu 750 - 1100 °C. [8]



Obr. 2.3b Model reaktoru CVD technologie tvorby nanodiamantových vrstev. [8]

2.) Technologie HPHT (High Pressure High Temperature)

Produkty vyrobené touto metodou vznikají za vysoké teploty a tlaku v hydraulickém lisu. Tlaky jsou zde přibližně 400 MPa a teplota okolo 1500 °C. Vstupní surovinou pro HPHT nanodiamanty je čistý grafit. [33]

3.) DS – Detonační nanodiamanty

Mimo uvedených technologií je nanodiamanty možné vyrábět i fyzikálními principy, které jsou založené na aplikaci exploze v blízkosti grafitového materiálu. Krátkodobým působením tlaku rázových vln a vysoké teploty dochází k přeměně grafitu na nanodiamanty. Realizace výbuchů probíhá v ocelových detonačních komorách o rozměrech 20 – 100 m³ a jako exploziva je zpravidla využíváno směsi TNT a hexogenu, nebo plastických trhavin. [8]

• *Aplikační možnosti nanodiamantů*

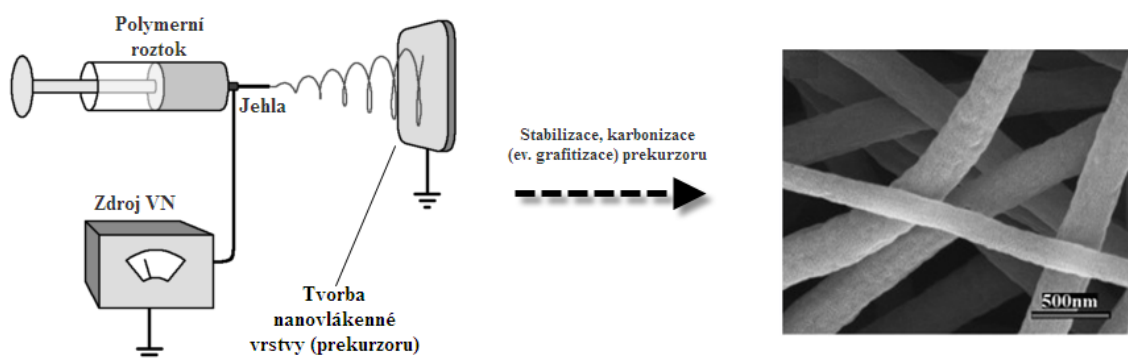
První skupina aplikací nanodiamantů využívá zejména jejich mechanických vlastností, mezi které se řadí vysoká tvrdost, odolnost proti otěru, nízký součinitel tření a odolnost teplotám do 600 °C. Lze je tedy použít jako plnivo polymerních, kovových i keramických nanokompozitů, kde zvyšují tuhost, odolnost proti opotřebení a snižují pasivní odpory. Příkladem jsou automobilové laky odolné proti poškrábání či využití jako plniva pro kaučukové pneumatiky se zvýšenou životností (až o 50 %). [8]

Do druhé skupiny využití nanodiamantů se řadí nanotekutiny. Zde jde zejména o využití výborného lubrikačního účinku těchto velmi malých částic ve strojních a motorových olejích, čímž je zajištěno snížení pasivních odporů, a to až o 80 %. Možné je též použití jako plniva tekutin pro zvýšení jejich tepelné vodivosti. [8]

Z důvodu výborné biokompatibility jsou další významnou aplikační skupinou nanodiamantů bioaplikace. Z čistých CVD diamantových vrstev se zhotovují čepele skalpelů nebo ochranné povlaky bioimplantátů. Funkcionalizovaný nanodiamant je možné využít také jako nositel léčiva při léčbě nádorových onemocnění, nebo jako nosič molekul DNA a celé řady dalších včetně bioreceptorů vázajících viry. [8]

2.4 Uhlíková nanovlákná

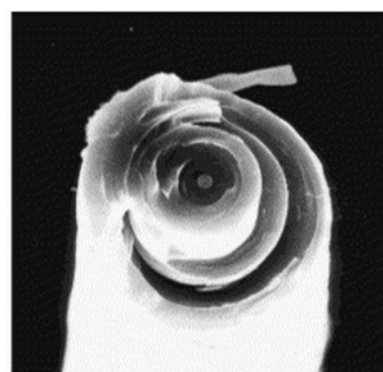
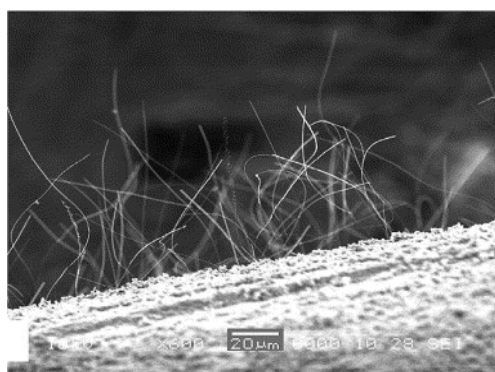
Uhlíková nanovlákná jsou speciálním typem vláken o průměrech řádově 100 – 500 nm. Mezi obvyklé metody přípravy patří karbonizace vláknenného prekurzoru vyrobeného metodou elektrostatického zvlákňování z jehly, válečku, tyčky a dalších. Výchozí surovinou může být elektrostaticky zvlákněný polyakrylonitril, polybenzimidazol, polyvinylalkohol či další karbonizovatelné polymery. Při výrobě jsou získávána uhlíková nanovlákná ve formě nanovláknenné vrstvy. Samostatná nanovlákná je možné taktéž připravit. Takový proces je podrobněji popsán níže. [24]



Obr. 2.4a Princip přípravy uhlíkových nanovláken z elektrostaticky zvlákněného prekurzoru. [1], [50]

Zcela odlišnou technologií výroby uhlíkových nanovláken je metoda založená na rozkladu plyných uhlovodíků, která je označována zkratkou VGCF (Vapor Grown Carbon Fibers). Jako zdroj plynného uhlíku se používá metan, benzen, směs oxidu uhličitého a uhelnatého, metylnaftalen a další. K rozkladu vstupujícího plynu dochází zpravidla za přítomnosti vodíku na kovovém (Fe, Ni, Co ...) katalyzátoru, který slouží k růstu vláken při působení teplot v rozmezí 900 – 1200 °C. Celý proces probíhá ve vhodně zkonstruovaném reaktoru. [28]

Produktem této metody jsou samostatná nanovlákná o průměrech přibližně 500 nm. Největší vliv na rozměry a s tím i související mechanické vlastnosti výsledného produktu má teplota depozice a druh katalyzátoru. VGCF nanovlákná jsou výborně grafitovatelná a mívají vysoce orientovanou, cibulovitě uspořádanou strukturu. Na snímku 2.4b jsou vidět vzniklá nanovlákná vystupující z povrchu katalyzátoru po tepelném rozkladu uhlovodíkového plynu. Obr. 2.4c vyobrazuje charakteristické cibulovité uspořádání grafenových vrstev. [28]



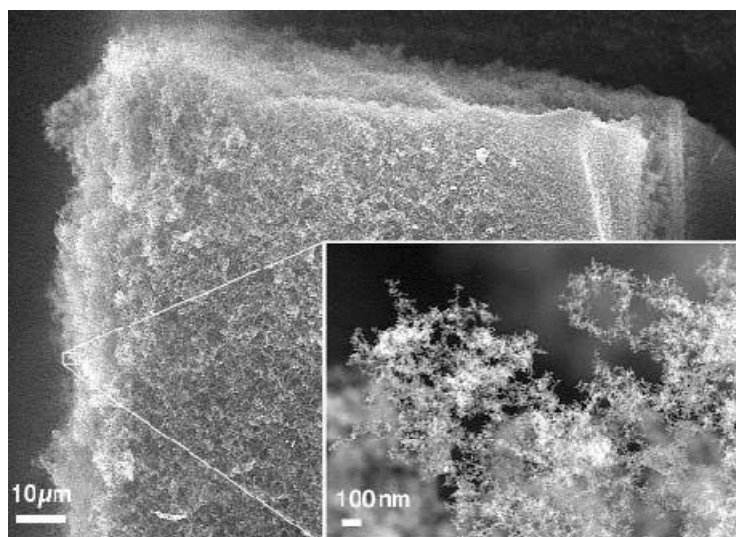
Obr. 2.4b Růst nanovláken na povrchu katalyzátoru. [21] Obr. 2.4c Strukturní uspořádání grafenových vrstev v průřezu nanovlákná. [21]

- Uhlíková nanovlákná jsou slibným materiálem pro řadu aplikací. Jako příklady lze uvést nanokompozitní díly, medicínské aplikace, nosiče katalyzátorů či účinné filtry pro filtraci různých plynů a kapalin za zvýšených teplot.

2.5 Uhlíková nanopěna

Uhlíková nanopěna (obr. 2.5) je v současnosti nejnověji objevenou formou uhlíku. Na její přípravě má zásluhu tým vědců z australské národní laboratoře v Canbeře. K výrobě byl použit uhlíkový terčík chráněný atmosférou argonu, který byl následně vystaven působení velmi výkonného pulzního laserového systému. Při tomto procesu došlo k ohřátí předloženého materiálu na teplotu přibližně 10 000 °C, což vedlo ke vzniku mikrostruktury připomínající vzájemně pospojované sítě uhlíkových trubiček o délce několika nanometrů. [6], [9], [54]

Na nanopěně jsou zajímavé především její magnetické vlastnosti. Vykazuje totiž jako jediná forma uhlíku paramagnetické chování namísto diamagnetického, a je tedy přitahována magnetickým polem. Vnitřní struktura uhlíkové nanopěny obsahuje asi 35 % uhlíku v hybridizaci sp^3 a díky své nízké hustotě $0,02 \text{ g/cm}^3$ vede velmi špatně teplo. Jako možné využití se jeví v oblasti medicíny pro diagnostické účely při magnetické rezonanci či cílené léčbě nádorových onemocnění. [6], [54]



Obr. 2.5 Strukturní snímek uhlíkové nanopěny – SEM. [9]

2.6 Techniky metrologie nanostruktur

Lidský zájem o pozorování drobných objektů je znám již od pradávna. Dlouhou dobu byla limitujícím faktorem omezená rozlišovací schopnost oka, tedy vnímání detailů u předmětů menších než přibližně $0,3 \text{ mm}$. Tento fakt bylo třeba nějakým způsobem kompenzovat, což nastartovalo vývoj technologií, které by umožňovaly pozorovat i objekty zdánlivě nepozorovatelné. Historicky první mikroskop složený ze dvou čoček zkonstruovali počátkem 17. století Hans a Zacharias Jansenové z Holandska. Od té doby počalo systematické studium struktur malých rozměrů. Zásadní vliv na konstrukci optických mikroskopů měl koncem 19. století Ernst Abbe, který byl hlavním konstruktérem firmy Karl Zeis. Na základě jeho experimentů se optická mikroskopie ve 20. letech minulého století dostala až ke svému teoretickému rozlišení danému difrakčními vlastnostmi světla a omezenému hodnotou $\sim \lambda / 2$, kde λ je vlnová délka použitého záření. Vezmeme-li v úvahu vlnovou délku viditelného světla $380 - 760 \text{ nm}$, je zřejmé, že rozlišení běžných optických mikroskopů bude omezeno na detaily v řádu desetin mikrometrů. Z tohoto důvodu byla snaha vyvinout technologii, která by umožňovala detailní pozorování nanostruktur. [8]

K dosažení vyššího rozlišení přístrojů bylo tedy nutné využití kratších vlnových délek. Tento fakt začali řešit počátkem 30. let minulého století Němečtí vědci Ernst Ruska a Max Knoll, kteří vyššího rozlišení mikroskopu dosáhli využitím vlnových vlastností elektronů. Jejich vlnovou délku lze určit z následujícího vztahu.

$$\lambda_{Be-} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2mUe}} , \quad (2)$$

Kde písmenem h je označena Planckova konstanta, p je hybnost elektronů, m je hmotnost elektronu, e je náboj elektronu a U je hodnota urychlovacího napětí. Při dosazení reálných hodnot do výše uvedené rovnice (2) je možné stanovit vlnovou délku elektronů $\lambda_{Be-} \approx 0,01 - 0,001$ nm. Elektronové mikroskopy tedy mohou z teoretického hlediska dosahovat až subatomárního rozlišení, což je řadí mezi nejvšestrannější přístroje pro pohled do nanosvěta. [8], [39]

► Níže uvedený text s ilustrací popisuje dva v současnosti nejpoužívanější typy elektronových mikroskopů sloužících k pozorování nanostruktur. Jedná se o *transmisní* a *rastrovací elektronový mikroskop*.

• *Transmisní elektronový mikroskop (TEM)*

Tento typ mikroskopu je principiálně nejdéle využívaným zařízením pro pozorování objektů s nanorozměry. Jeho konstrukce vychází z uspořádání běžného optického mikroskopu s tím rozdílem, že pro zobrazování je využit svazek elektronů namísto fotonů. Díky tomu, že vlnová délka elektronů je podstatně kratší než vlnová délka viditelného záření, dosahuje elektronový mikroskop mnohonásobně lepšího rozlišení a zvětšení (řádově až $2 \cdot 10^6$) oproti mikroskopu optickému s limitujícím zvětšením přibližně 2000×. [8]

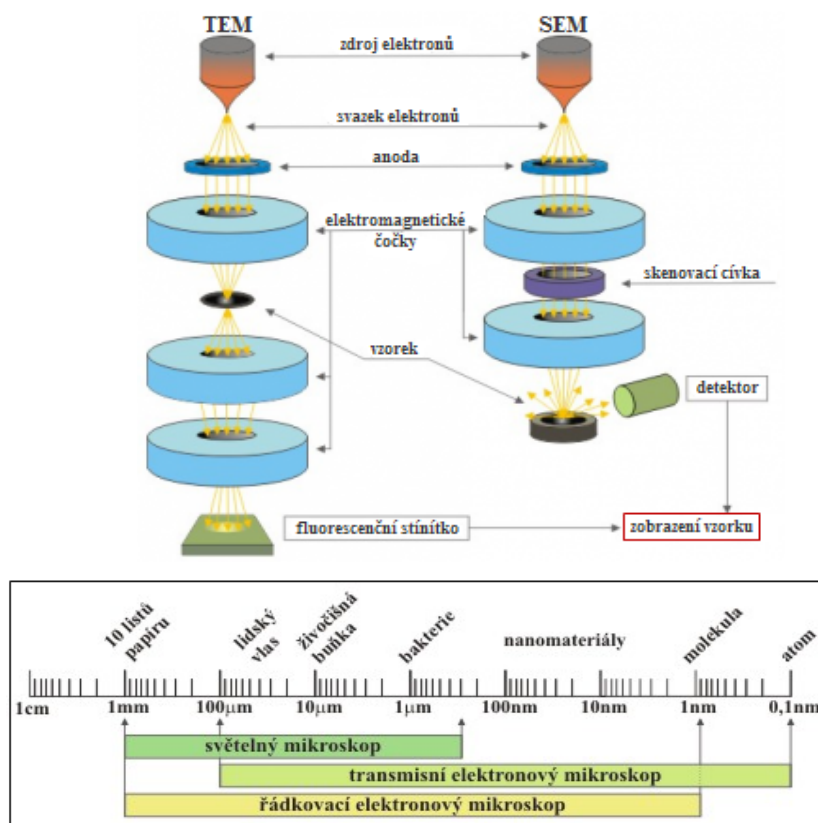
Zdrojem elektronů v přístroji je obvykle vlákno z wolframu, monokrystal boridu lanthanu (LaB_6) nebo v současné době už i uhlíkové nanotrubičky, a to zejména díky své vysoké emisivitě a tepelné odolnosti. Pro dosažení dostatečně malé vlnové délky je třeba elektrony urychlit. Typické urychlovací napětí mikroskopů se pohybuje v rozmezí 5 – 400 kV. Jako vhodný příklad je možné uvést hodnotu běžného urychlovacího napětí $U = 15\,000$ V. Po dosazení konstant do rovnice (2) dostaneme odpovídající vlnovou délku elektronů $\lambda_{Be-} = 0,01$ nm. Urychlené elektrony jsou soustředěny kondenzorem na pozorovaný objekt, se kterým interagují. Prošlé elektrony putují soustavou zvětšovacích elektromagnetických čoček a dopadají na fluorescenční stínítko (*viz obr. 2.6*).

Zvětšený obraz zkoumaného předmětu zachycený pomocí stínítka je možné buď přímo pozorovat, nebo jej snímat běžnými médii, například CCD kamerou. [8]

• *Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)*

Druhou nejpoužívanější konstrukcí je řádkovací, nebo též rastrovací elektronový mikroskop (*angl. Scanning Electron Mikroskope*). Jeho princip byl vyzkoušen a záhy i patentován krátce po objevu transmisního elektronového mikroskopu, nicméně prakticky použitelné přístroje tohoto typu byly vyvinuty až někdy v polovině 60. let dvacátého století. [8]

Technologie SEM (*princip viz obr. 2.6*) je využíváno zejména pro pozorování povrchů materiálů. Rozlišení tohoto typu mikroskopu není primárně dáno zvětšením elektromagnetických čoček, ale schopností soustředit svazek elektronů na velmi malou plochu o rozměru přibližně 0,4 nm, která je po povrchu zkoumaného objektu posouvána pomocí skenovací cívky. K vyhodnocování se využívají různé metody založené na měření primárních a sekundárních odražených elektronů, analýze rentgenového záření či dalších, které lze snímat pomocí integrálních detektorů. SEM má oproti TEM jednodušší konstrukci. Na základě spektrální analýzy detekovaných částic a záření je navíc možné určit chemické složení povrchových struktur. [8], [39]

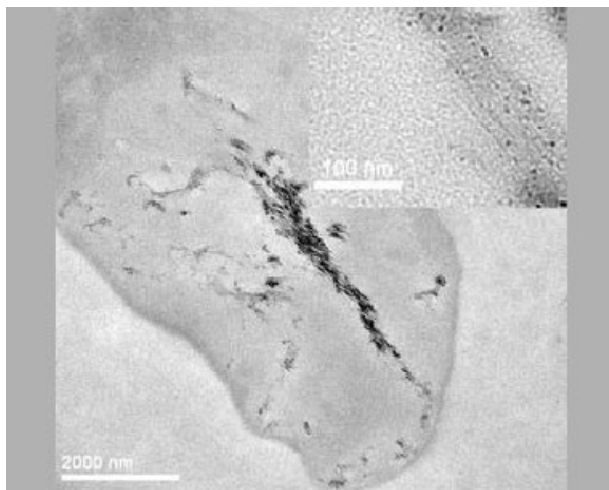


Obr. 2.6 Rozdíly v konstrukci SEM a TEM + porovnání jejich zobrazovacích možností (včetně světelného mikroskopu). [39]

2.7 Zdravotní rizika nanočástic

Nanotechnologie jakožto nový vědní obor s sebou přináší i řadu potenciálních zdravotních rizik. V současné době neustále stoupá objem produkce různých typů nanomateriálů a nanočástic. Největší podíl zde představují nanočástice uhlíkové, zejména potom fullereny s roční světovou produkcí okolo 3000 tun a vícestěnné uhlíkové nanotrubice s produkcí přibližně 300 tun ročně. Zdaleka největší množství lidmi produkováných nanočástic však představují uhlíkové saze, které vznikají při nedokonalém spalování látek organického původu v dieselových či leteckých motorech, lokálních topeništích a při celé řadě dalších spalovacích procesů. [8]

Tyto potenciálně nebezpečné nanočástice se do organismu mohou dostat skrze dýchací soustavu, trávicí trakt, pokožku, oční sliznice či jejich záměrnou aplikací ve formě léčiv. Pro představu lze uvést mechanismy ochrany v dýchací soustavě, které jsou překonány částicemi o rozměrech řádově 10 – 20 nm => projdou až k plicním sklípkům. Částice o rozměru menším než 10 nm mohou pronikat z plic až do krve. Skutečné nebezpečí nanočástic, zejména potom těch volně pohyblivých logicky spočívá v jejich malých rozměrech, které jim dovolují pronikat buněčnými stěnami zdravých buněk (viz obr. 2.7) a měnit jejich přirozené biochemické reakce.



Obr. 2.7 Snímek prokazující schopnost průniku uhlíkových nanotubic do buňky. [11]

Toxicita nanočástic v lidském organismu závisí především na jejich celkovém množství a chemické reaktivitě. Důvodem k obavě je zejména vysoká mobilita nanočástic a absence jejich spolehlivé detekce. Chování nanomateriálů v organismu je velmi těžko předvídatelné, neboť s nimi nejsou dlouhodobé zkušenosti a neexistují jednoznačné standardy jak nové nanomateriály testovat na možná zdravotní rizika. [8], [11]

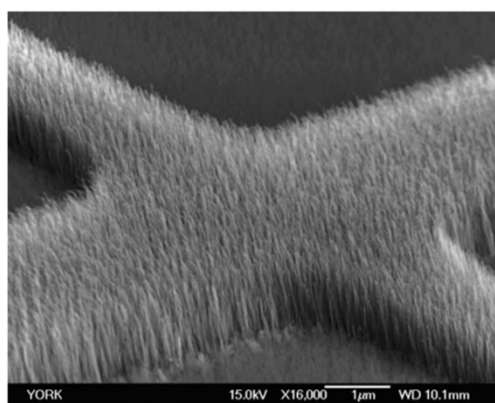
3. Uhlíkové nanotrubičky (CNTs)

Uhlíkové nanotrubičky patří k relativně moderním nanomateriálům, které jsou veřejně známy již přibližně 20 let. Při podrobném průzkumu však lze zjistit, že jejich historie sahá poněkud hlouběji do minulosti. První zmínky o těchto nanočásticích jsou vázány s rokem 1952 a jmény Radushkevich a Lukyanovich, kteří provedli řadu pozorování a přibližný popis těchto nanoalotropů. Z pohledu novodobé historie je objev uhlíkových nanotrubic připisován japonskému vědci S. Iijimovi, který v roce 1991 při testování nového procesu přípravy fullerenu C_{60} náhodně objevil a posléze i popsal výrobní proces vícevrstevných uhlíkových nanotrubic. [20]

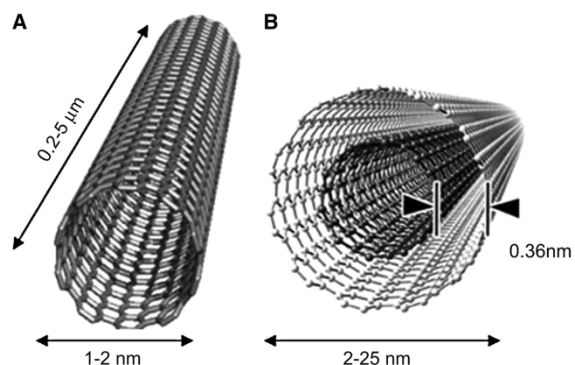
3.1 Struktura uhlíkových nanotrubic

Ze strukturního hlediska se jedná o 1. dimenzionální bezešvé tubulární nanočástice o průměru několika nanometrů, které se skládají z sp^2 vázaných atomů uhlíku. Charakteristickou geometrickou vlastností CNTs je výrazně větší délka oproti průměru, přičemž průměr bývá konstantní v celé jejich délce. Zajímavé jsou jejich předpokládané hodnoty mechanických vlastností, zejména potom Youngův modul pružnosti, který se blíží teoretickému modulu vyplývajícímu z energie vazeb mezi uhlíky, tj. přibližně 1 TPa. Předpokládaná hodnota pevnosti v tahu je 150 GPa. [6], [16]

Jak napovídá obrázek 3.1b, uhlíkové nanotrubičky mohou být připraveny ve dvou základních formách. Buďto jako jednotěnné (SWNTs – *single-walled carbon nanotubes*) skládající se z jediné stočené grafenové vrstvy, nebo jako vícevrstevné (MWNTs – *multi-walled carbon nanotubes*) složené z několika soustředných nanotrubic vložených do sebe. Průměr nanotrubic se mění od jednotek nanometrů v případě jednotěnných až po desítky nanometrů v případě vícevrstevných, přičemž jejich délka se obvykle pohybuje v řádu mikrometrů (viz snímek 3.1a). [20], [28]



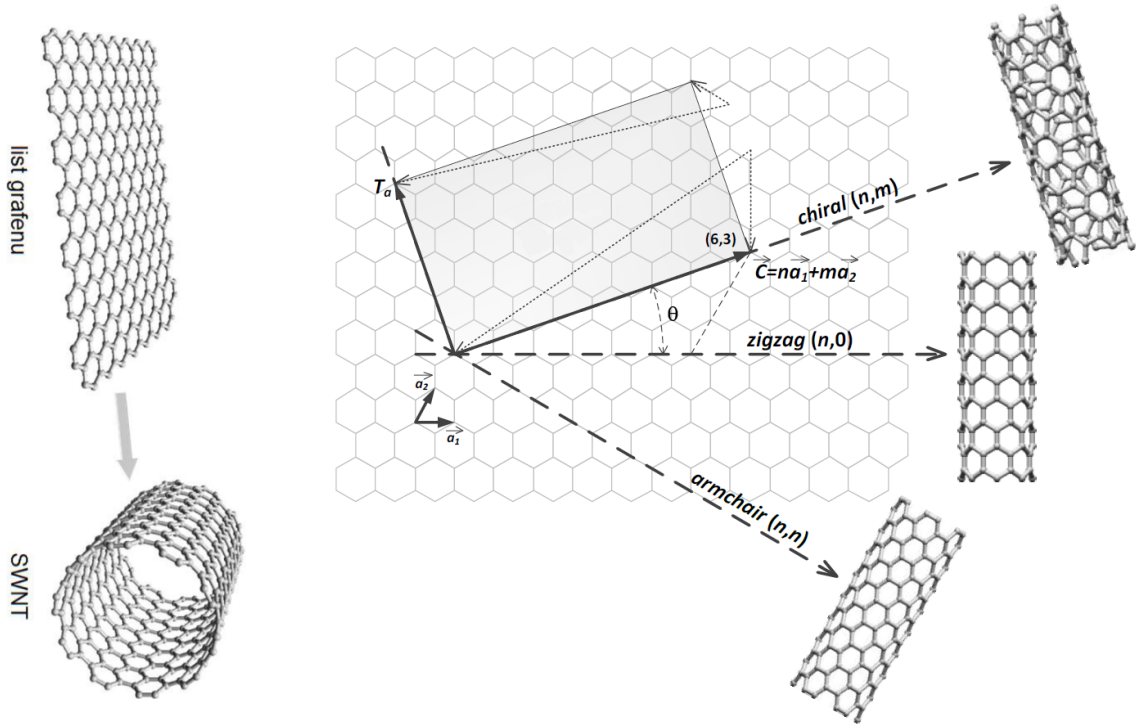
Obr. 3.1a Uhlíkové nanotrubičky (SEM). [56]



Obr. 3.1b CNT (A. jednotěnná, B. vícevrstevná). [55]

3.1.1 Jednostěnné nanotrubic (SWNTs)

Konstrukčně lze jednostěnné uhlíkové nanotrubice přirovnat ke srolovanému listu grafenu. Směr, kterým je grafen stočen podél své hexagonální struktury je dán chirálním vektorem \vec{C} a vede ke vzniku charakteristického uspořádání uhlíkových atomů ve struktuře nanotrubice (viz obr. 3.1.1a). Rozlišujeme židličkové (armchair), klikaté (zig-zag) a šikmé (chiral). Chiralita nám určuje, jaké budou mít vzniklé nanotrubice elektrické, mechanické, optické, chemické a případně i další vlastnosti. [6], [20]



Obr. 3.1.1a Princip konstrukce uhlíkových nanotubic ve směru chirálního vektoru. [20]

Z obrázku 3.1.1a je zřejmé, že chirální vektor \vec{C} tvoří obvod vzniklé nanotrubice. Jeho

výpočet je dán vztahem:
$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (3)$$

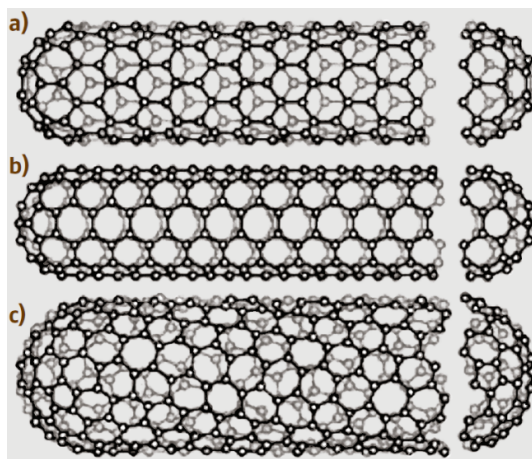
Kde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 jsou uzlové vektory a indexy (n, m) vyjadřují jejich celočíselné násobky. Bude-li směr stáčení grafenového listu totožný například s mřížkovým vektorem \vec{a}_1 budou indexy nabývat hodnot $(1;0), (2;0) \dots (n;0)$, což povede ke vzniku základního typu strukturního uspořádání hexagonů vůči ose nanotrubice (zig-zag). V případě, že obě složky chirálního vektoru budou totožné $n = m$, vznikne uspořádání židličkové. [8], [28]

▪ Průměr vzniklé nanotuby je možné stanovit na základě vztahu:

$$d = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a_{C-C} \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi}, \quad (4)$$

Kde a_{C-C} je vzdálenost nejbližších uhlíkových atomů $\approx 1,42 \text{ \AA}$. $\pi \approx 3,14159$ [-]. [1]

Výše uvedená teoretická úvaha předpokládá stočení grafenové vrstvy, čímž vznikají nanotrubic, jejichž konce jsou otevřené. Jsou-li však uhlíkové nanotrubic připravovány experimentálně pomocí určitého technologického postupu, jsou jejich konce uzavřené strukturou, která je podobná polovině fullerenu (viz obr. 3.1.1b). V ideálních SWNTs je zakončení tubusu složeno z 30 atomů uhlíku. [28]



Obr. 3.1.1b Tři typy nanotubic s uzavřeným zakončením tubusu (a. zig-zag b. armchair c. chiral). [1]

3.1.2 Vícetěnné nanotrubic (MWNTs)

Tato forma uhlíkových nanotubic je v principu tvořena několika soustředně sbalenými grafenovými vrstvami, které jsou od sebe vzdáleny přibližně 3,4 Å. Počet vrstev začíná od dvou, při čemž horní hranice jejich množství je v zásadě neomezená. Uspořádání grafenových vrstev ve směru na sebe kolmém většinou není přítomno a struktura je tedy turbostratická. Průměr těchto nanotubic se logicky odvíjí od počtu na sobě ležících grafenových vrstev a bývá obvykle v rozmezí 2 – 25 nm. Na obrázku 3.1.2 je zachycena vícetěnná nanotrubička, jejíž snímek byl pořízen pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením. V tomto případě se jedná o takzvanou facetovou strukturu vykazující jistou míru uspořádanosti vrstev, obdobně jako u grafitu. [28]



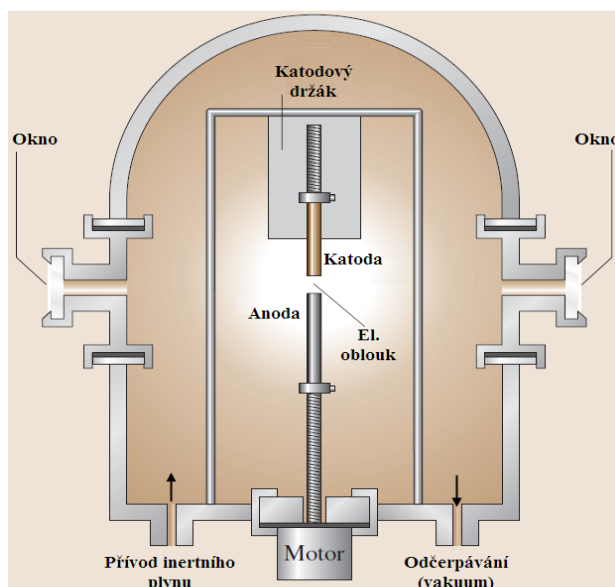
Obr. 3.1.2 MWNT (TEM - vysoké rozlišení). [1]

3.2 Technologie výroby uhlíkových nanotrubic

Uhlíkové nanotrubice lze v dostatečném množství vyrábět pomocí několika metod, které jsou dále uvedeny. Každá z nich má své klady i zápory, které vedou k různým výsledkům a parametrům výstupního produktu. Výběrem specifické technologie je možné připravit nanotrubice s požadovanými vlastnostmi. Během přípravy CNTs vzniká vždy určité procento nečistot, jejichž typ a množství závisí na použité technologii. Většina ze zmíněných technologií vyrábí takzvaný uhlíkový prach, který obsahuje pouze určité množství CNTs. Kromě nanotrubic jsou součástí vzniklého prachu i další nanočástice, jako je nanokrystalický grafit, fullereny, amorfní uhlík a eventuelně i různé kovy (Fe, Co, Mo, Ni ...), které se používají jako katalyzátory v průběhu syntézy nanotrubic. Vzniklé nečistoty výrazným způsobem ovlivňují vlastnosti CNTs, což má za následek v celku závažné problémy při jejich aplikaci. Z tohoto důvodu je nutno uhlíkové nanotrubice technologicky čistit, čímž se zajistí odstranění převážné většiny přítomných příměsí. [20]

3.2.1 Metoda elektrického výboje

Metoda využívající elektrického výboje mezi rotujícími grafitovými elektrodami je historicky nejstarším způsobem přípravy vícevláknových uhlíkových nanotrubic (S. Iijima 1991). Její schematický náčrt je uveden na obrázku 3.2.1.



Obr. 3.2.1 Schéma reaktoru pro výrobu CNTs metodou el. výboje. [1]

Princip této technologie spočívá v odpaření uhlíku pomocí vysokoteplotního elektrického výboje v atmosféře inertního plynu (He nebo Ar). Výsledkem je usazenina v podobě uhlíkové prášky, která je formována na protielektrode (katodě). [8], [28]

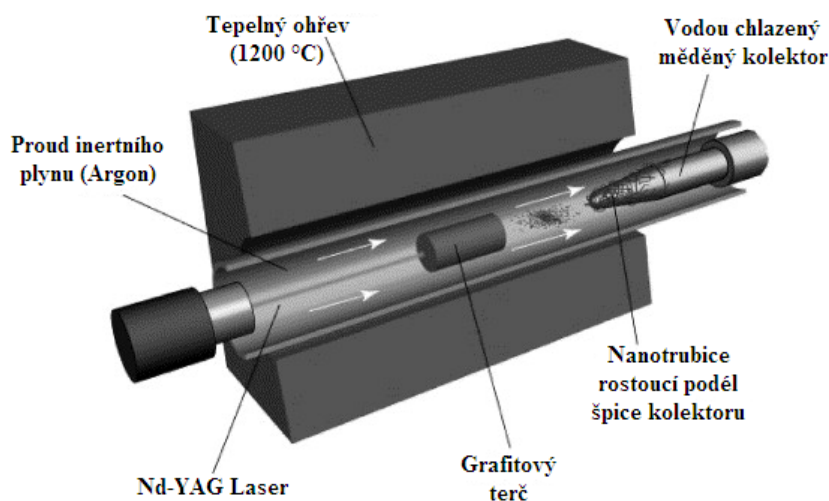
Elektrický oblouk je mezi elektrodami generován pomocí stejnosměrného napětí 20 – 30 V, kde velikost procházejícího proudu bývá v rozmezí 60 – 120 A. Povrchy elektrod bývají od sebe obvykle vzdáleny 1 – 3 mm. Tlak v komoře je řízen a udržován na hodnotách okolo 50 kPa. Doba výboje bývá zpravidla v krátkodobém intervalu 10 – 60 sekund. Po ukončení výrobního procesu je třeba zajistit v nádobě reaktoru stále inertní atmosféru, popřípadě vakuum, což zamezí oxidaci vzniklých produktů. [13]

Touto metodou je produkována směs různých nanomateriálů, jejíž součástí jsou mimo jiné i fullereny. Množství získaných nanotubic je zde průměrně okolo 30 %. Pro zvýšení kvality a množství nanotubic ve výsledném produktu je nutné grafitové elektrody dotovat kovovými částicemi katalyzátorů, zejména potom (Fe, Co, Ni, Mo, Y, Ga) či dalšími, které slouží jako zárodečná místa růstu nanotubic ze zplyněného grafitu. V závislosti na rozměrech použitých částic katalyzátorů dochází k růstu buď jednotěnných, ale většinou víceštěnných nanotubic. Aplikace katalyzátorů má i určitá negativa, mezi které patří především výskyt řady strukturních vad vzniklých CNTs a ztížení procesu čištění výsledné směsi uhlíkových nanomateriálů. [8], [20], [28]

Pro tvorbu vysoce čistých víceštěnných nanotubic bez přítomnosti strukturních defektů se s výhodou využívá metoda obloukového výboje, který je generován mezi vysoce čistými grafitovými elektrodami (99,999%) a řízen magnetickým polem. Čistota takto připravených MWNTs je přibližně 95 % a nejsou tedy nutné další úpravy. [8]

3.2.2 Metoda laserové ablace

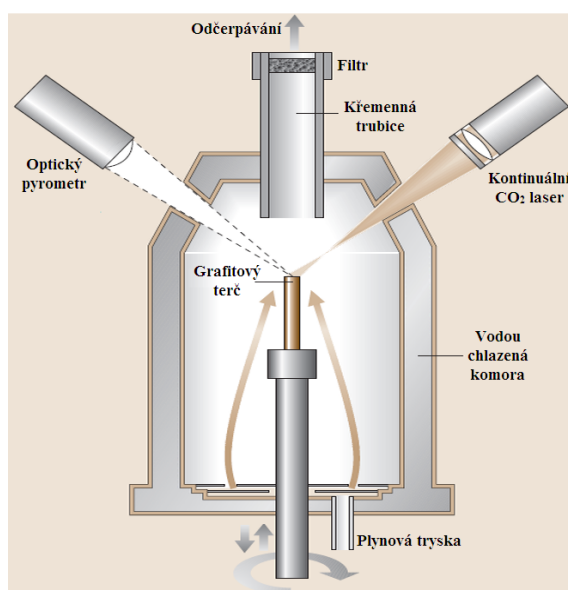
Další významnou technologií výroby uhlíkových nanotubic je metoda využívající laserovou ablaci grafitového terče. Typické uspořádání pracovních částí je naznačeno na obrázku 3.2.2a.



Obr. 3.2.2a Princip výroby CNTs metodou laserové ablace. [7]

V této technologii je vysoce čistý (případně dopovaný) grafitový terč umístěn do křemenné trubice v odporové peci a následně zahřát na teplotu přibližně 1200 °C. Zplyňování grafitu je realizováno pulzním Nd-YAG laserem (Neodymium-Yttrium-Aluminium-Garnet) o výkonu řádově 100 kW/cm². Obvyklá délka pulzu činí 20 ns a její opakovací frekvence 15 Hz. Odpařené uhlíkové molekuly jsou unášeny pomocí proudícího argonu na chlazený měděný kolektor, kde se usazují. V případě použití čistě grafitového terče má výsledný produkt obdobný charakter jako v případě metody elektrického výboje, tedy směs různých typů nanočástic. Použije-li se však grafitový terč dotovaný malým obsahem katalyzátorů (Co, Ni, Fe ...) cca 0,75 %, bude docházet na kolektoru k tvorbě jednostěnných nanotubic s vysokou čistotou okolo 90 % a průměry v rozmezí 1 – 2 nm. [8]

Nevýhodou výše uvedené technologie přípravy CNTs je poměrně nízká produktivita. Z tohoto důvodu byly vyvinuty některé její modifikace. Autor se zde zaměřil na metodu laserové ablace využívající kontinuální CO₂ laser (viz obr. 3.2.2b). V tomto případě je použit rotačně posuvný grafitový terč, který je omýván paprskem CO₂ laseru. Teplota cíle se měří pomocí optického pyrometru a výsledné hodnoty slouží k regulaci výkonu laseru, čímž se zajišťuje konstantní zplyňovací teplota. Vzniklé uhlíkové páry jsou unášeny proudem inertního plynu skrz křemennou trubici, kde se ochlazují. Pevné uhlíkové produkty jsou následně formovány na výstupním filtru. Produktivita této metody je uváděna v řádu jednotek až desítek gramů CNTs/hod. [1],[8]



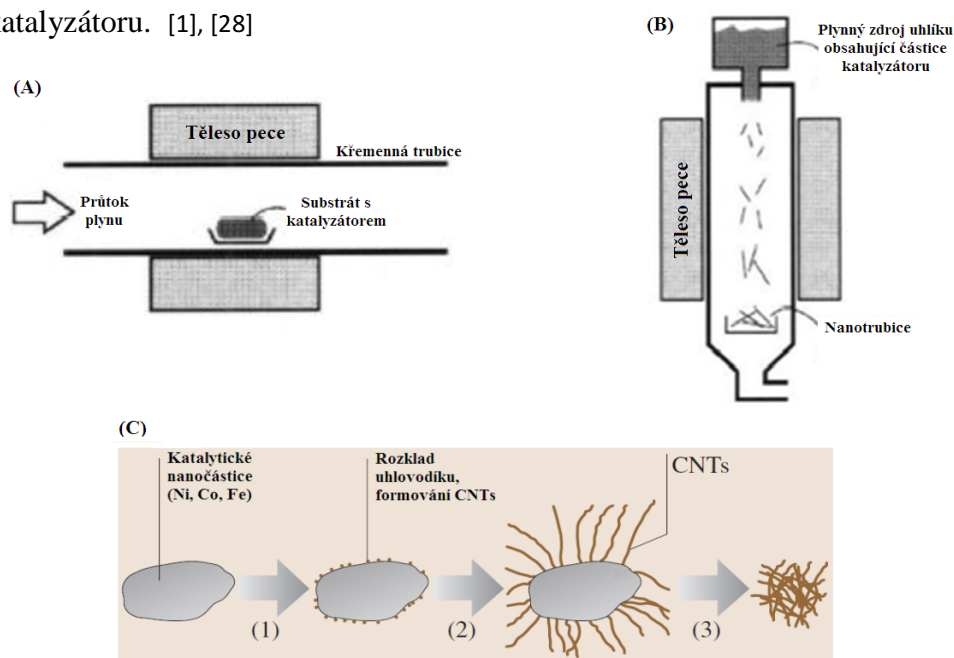
Obr. 3.2.2b Princip technologie využívající kontinuální CO₂ laser. [1]

- Metoda využívající laserovou ablaci grafitového terče je prokazatelně nejefektivnější technologie výroby vysoce čistých uhlíkových nanotubic. [13]

3.2.3 Metoda využívající plynného zdroje uhlíku

Uhlíkové nanotrubice velmi snadno rostou na substrátech obsahujících částice kovových katalyzátorů, které slouží jako dehydrogenační činidla. Vzhledem k tomuto faktu je pro jejich průmyslovou výrobu využívána mimo již zmíněných technik také metoda s označením CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), která je založena na tepelném rozkladu plynných uhlovodíků pomocí katalýzy na malých částicích přechodových kovů (Co, Ni, Fe ...). Jako zdroj plynného uhlíku se zde používá metan CH_4 , acetylen C_2H_2 , etylen C_2H_4 , benzen C_6H_6 , oxid uhelnatý CO a další. [8], [28]

Celý proces CCVD je možné rozdělit na dva způsoby vzhledem k formě použitého katalyzátoru (viz obr. 3.2.3). Prvním způsobem je proces *heterogenní* využívající pevně vázaný katalyzátor na tepelně odolném substrátu (např. SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 aj.), kolem nějž proudí plynný zdroj uhlíku. Druhým způsobem je proces *homogenní* využívající pouze plynné fáze, ve které jsou katalyzátory již obsaženy ve formě nanočástic. Základní princip je však pro oba způsoby obdobný, neboť se vždy jedná o rozklad plynných uhlovodíků při definované teplotě, kde výsledné nanotrubice jsou formovány z uhlíkových atomů na povrchu katalytických nanočástic. Tato technologie přípravy CNTs je oproti metodám obloukového výboje či laserové ablace označována jako nízkoteplotní, protože probíhá při teplotách v intervalu 600 – 1200 °C. Uhlíkové nanotuby vyrobené touto metodou jsou taktéž o poznání delší, a to desítky až stovky mikrometrů. Průměr vzniklých CNTs přibližně závisí na rozměrech použitých částic katalyzátoru. [1], [28]

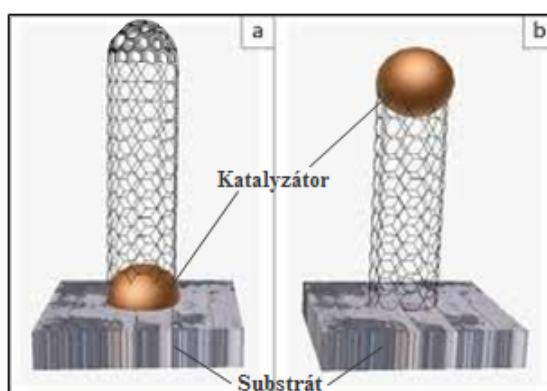


Obr. 3.2.3 Principy uspořádání technologie CCVD + schéma vzniku nanotubulárního uhlíku (A. heterogenní proces, B. homogenní proces, C. růst nanotubic na částicích katalyzátoru). [1], [13]

3.2.4 Mechanismy růstu CNTs

Jak již bylo řečeno, uhlíkové nanotrubičky velmi snadno rostou na nanočásticích katalyzátorů, mezi které se řadí přechodové kovy jako Fe, Ni, Co a další. Tyto kovy jsou za určitých podmínek (teplota, tlak) schopny reagovat s uhlíkem na svém povrchu a zároveň fungují i jako dehydrogenační činidla v případě technologie CCVD.

Při vzniku uhlíkových nanotrubic byly zaznamenány v zásadě dva mechanismy jejich růstu vzhledem k poloze částice katalyzátoru, což modeluje následující obrázek 3.2.4. Prvním typem je mechanismus růstu ze základu (Base-growth), kde katalyzátor zůstává pevně uchycen v substrátu. Druhým typem je mechanismus růstu (Tip-growth), kde se katalyzátor posunuje společně s vrcholem vznikající nanotuby. [13]



Obr. 3.2.4 Mechanismy růstu CNTs (a. Base-growth, b. Tip-growth). [7]

3.2.5 Čištění uhlíkových nanotrubic

Uhlíkové nanotrubičky připravené pomocí metody elektrického výboje, laserové ablace či technologie CCVD obsahují vždy určité procento nečistot v podobě dalších nanočástic, které je většinou potřeba odstranit. Techniky čištění nanotubulární formy uhlíku zahrnují celou řadu postupů, které se zpravidla mezi sebou kombinují. [8], [20]

Pro představu lze uvést zejména následující:

- **Odstranění katalyzátorů**

Zpracování vyrobeného materiálu v koncentrovaných kyselinách či oxidačních činidlech (např. H_2O_2 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3) po dobu 24 hod., což zajistí vyleptání kovových katalyzátorů. Dále je možná i teplotní oxidace, či magnetická separace v případě Fe katalyzátorů. [8], [13]

- **Odstranění fullerenů a dalších uhlíkových nanočástic**

Rozpuštění fullerenů v organických rozpouštědlech či jejich extrakce pomocí sirouhlíku CS_2 . Žhání v oxidační atmosféře při teplotách 500 – 700 °C vedoucí zpravidla k odstranění (spálení) uhlíkových nanočástic se strukturními defekty. [13], [28]

▪ *Separace jednotlivých složek*

Separaci jednotlivých složek uhlíkové směsi je možné provádět i na základě rozpuštění v polárních kapalinách s obsahem vhodných surfaktantů. Celý proces probíhá v ultrazvukové nádobě, jejíž součástí je centrifugace a následná mikrofiltrace. [8], [28]

▪ *Vakuové žíhání*

Během procesu čištění dochází často k poškození struktury nanotrubic. Z tohoto důvodu se čištěné CNTs v závěrečné fázi podrobí procesu vakuového žíhání za teplot 600 – 1600 °C, při čemž se zajistí odstranění většiny jejich strukturních defektů. [8]

3.3 Vlastnosti uhlíkových nanotrubic

Výsledné parametry uhlíkových nanotrubic jsou dány zejména technologií výroby, jejich strukturním typem a kvalitou čištění. Následující tabulka zahrnuje přehled základních fyzikálních vlastností nanotubulárního uhlíku.

Tab. 3.3 Přehled fyzikálních vlastností CNTs. [8]

Vlastnost	Hodnota	Jednotka
Pevnost v tahu SWNT	13 – 53	GPa
Pevnost v tahu MWNT	až 150	GPa
Maximální prodloužení	14 – 16	%
Youngův modul	~ 1	TPa
Hustota	1 300 – 2 200	kg/m ³
Velikost aktivního povrchu	1 – 5.10 ⁵	m ² /kg
Nejvyšší proudová hustota	~10 ¹⁴	A/m ²
Měrný elektrický odpor	~10 ⁻²	Ω/m
Tepelná vodivost podél NT	2000 – 4000 (6600)	W/m.K
Tepelná stabilita na vzduchu	do 750	°C
Tepelná stabilita ve vakuu	do 1800	°C

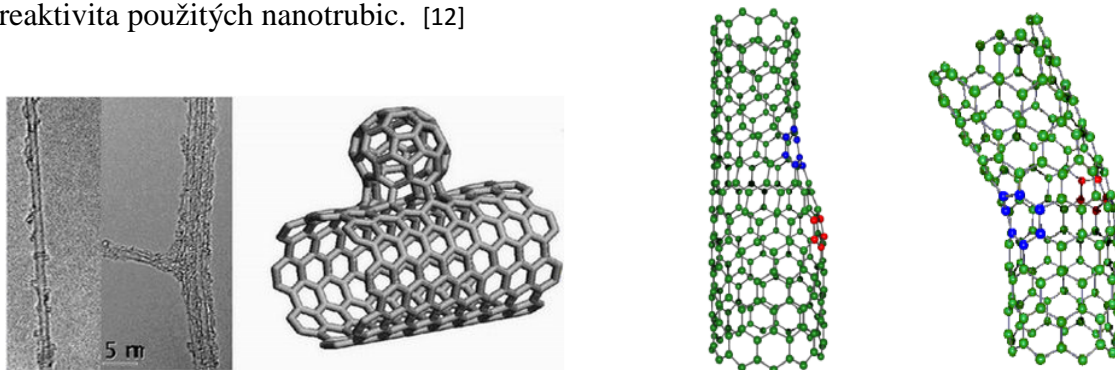
▪ Mechanické vlastnosti nanotrubic ve směru namáhání ovlivňuje jejich vnitřní struktura, respektive její typ. Zde je významným činitelem i přítomnost strukturních defektů, které vždy znamenají prudký pokles hodnot mechanických vlastností. [8]

▪ Co se týče tepelných vlastností, jsou SWNTs na vzduchu stabilní při teplotách do 750 °C, ale jen krátkodobě, neboť při dlouhodobém působení nastává jejich degradační oxidace. V inertní atmosféře odolávají teplotám v rozmezí 1500 – 1800 °C. Při působení vyšších teplot dochází k jejich přeměně na jiné polyaromatické pevné látky. [28]

- Uhlíkové nanotrubičky vynikají i svými povrchovými vlastnostmi. Jejich velký měrný povrch jim dodává výborné adsorpční schopnosti. Za povrchovou vlastnost lze považovat i jejich hydrofobnost, která má za následek špatnou dispergovatelnost ve vodě a vodných roztocích. CNTs jsou naopak dobře dispergovatelné v roztocích organických rozpouštědel. [12]

- Elektrická vodivost CNTs závisí na chirálním vektoru, který určuje jejich strukturu. Obecně lze říci, že jednotěnné uhlíkové nanotrubičky se chovají buď jako polovodiče, nebo jako kovy. Pro SWNTs platí, že nanotrubičky se strukturou typu armchair (židličková) mají vodivý charakter. U zig-zag a chirální struktury platí předpoklad, aby rozdíl koeficientů ($n - m$) byl dělitelný třemi. Pokud je splněn, mají tyto CNTs vodivý charakter. V ostatních případech vykazují nanotrubičky polovodivý charakter. U MWNTs se předpokládá, že alespoň jedna vrstva vykazuje vodivý charakter. [20]

- Chemická reaktivita je u jednotěnných i vícevrstevných nanotrubiček uskutečňována především v místech jejich zakončení „polovinou fullerenu“. Reaktivita CNTs je spojena i s množstvím přítomných strukturních defektů (viz obr. 3.3). Logicky lze odvodit, že čím více defektů bude ve struktuře přítomno, tím větší bude chemická reaktivita použitých nanotrubiček. [12]



Obr. 3.3 Defekty přítomné ve struktuře nanotrubiček => zvýšení chemické reaktivity, pokles mechanických i elektrických vlastností, snížení tepelné odolnosti CNTs. [12]

3.4 Modifikace povrchů CNTs

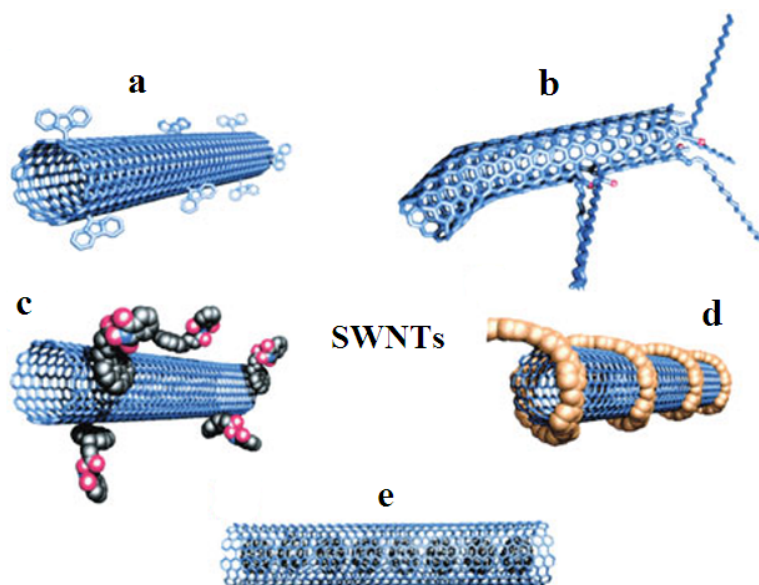
Faktem je, že uhlíkové nanotrubičky mají sami o sobě jedinečné vlastnosti, nicméně z aplikačního hlediska je ve většině případů nutné modifikovat jejich povrch. Nejčastějším důvodem je zajištění lepší dispergovatelnosti v roztocích. Povrchové modifikace hrají též důležitou roli při využití CNTs v kompozitních dílech. Zde mají vliv na vznik pevné vazby (vlákno-matrice), čímž významně ovlivňují výsledné mechanické vlastnosti kompozitu. Realizace je prováděna buď přes kovalentní, nebo nekovalentní vazby (Van der Waalsovy síly, vodíkové můstky a další). [1], [20]

3.4.1 Funkcionalizace

Termínem funkcionálizace je míněna modifikace povrchů uhlíkových nanotubic tak, aby byly schopné na sebe vázat jiné organické či anorganické molekuly a tím měnit své stávající vlastnosti a povrchovou aktivitu. Výsledkem funkcionálizace je zpravidla zlepšení dispergovatelnosti v roztocích, zvýšení biokompatibility či dosažení požadovaných fyzikálních a chemických vlastností CNTs. Možnosti funkcionálizace jednostěnných nanotubic jsou modelovány pomocí níže uvedeného obrázku 3.4.1. [20]

Jedná se v zásadě o dvě hlavní skupiny:

- 1.) Vnější chemická funkcionálizace CNTs (*exohedrál ní*). V tomto případě jsou funkcionálizovány stěny nanotubic. Realizace prostřednictvím kovalentních vazeb, Van der Waalových sil, vodíkových můstků aj. v závislosti na přítomných látkách.
- 2.) Funkcionálizace uvnitř nanotubice (*endohedrál ní*). CNTs jsou funkcionálizovány spontánním nebo chemickým vyplněním menšími molekulami či nanočásticemi.



Obr. 3.4.1 Možnosti funkcionálizace jednostěnných nanotubic. [20]

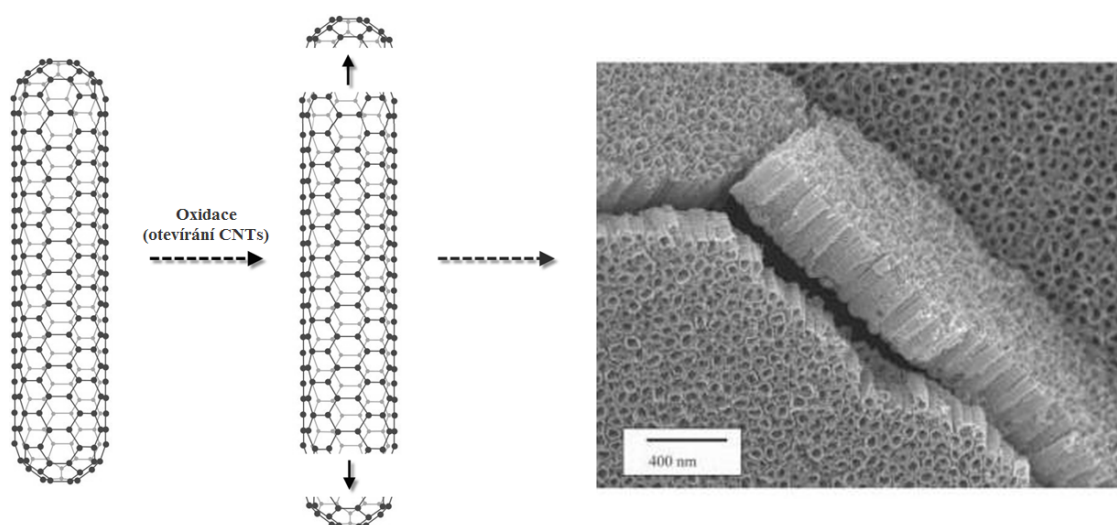
Popis modelu:

- a.) Kovalentní funkcionálizace bočních stěn nanotubice.
- b.) Kovalentní funkcionálizace vzniklá navázáním funkčních skupin na konce nanotubic nebo v místech strukturních defektů. (Oxidačně, fluorací, amidací ...)
- c.) Nekovalentní funkcionálizace realizovaná surfaktanty nebo biomolekulami (léčiva).
- d.) Nekovalentní exohedrál ní funkcionálizace polymerními molekulami.
- e.) Endohedrál ní funkcionálizace nanočásticemi, např. fullerenem C_{60} .

3.4.2 Otevírání uhlíkových nanotubic

Nezávisle na technologii výroby jsou produkovány nanotrubice, jejichž konce jsou uzavřené. Pokud to však vyžaduje aplikace, je nutné jejich konce otevřít, aby mohl být využit i vnitřní prostor. Otevřené konce CNTs nabízejí širší spektrum jejich potenciálního využití. Jako některé příklady lze uvést kanálky pro tok tekutin s nízkým povrchovým napětím, molekulární separátory, plnění tubusu jinými nanočásticemi, využití jako detektorů molekul a další. [12]

Nejjednodušší a nejčastěji používanou metodou otevírání uhlíkových nanotub je jejich oxidace. Tento proces je doprovázen funkcionalizací CNTs skupinami, které obsahují kyslík. K oxidaci se nejčastěji využívá koncentrovaná kyselina dusičná HNO_3 nebo kyselina sírová H_2SO_4 v kombinaci s použitím ultrazvuku či mikrovln. Reakce začíná v méně stabilních, chemicky reaktivnějších pětiúhelnících (větší zakřivení a menší vazebné úhly), které jsou obsaženy ve strukturních zakončeních nanotubic. Tím dochází k postupnému otevírání nanotrubice. Oxidace musí být prováděna pouze po určitou dobu, dlouhotrvající oxidační působení vede zpravidla ke kompletní destrukci CNTs, což je nežádoucí. [12]



Obr. 3.4.2 Princip otevírání CNTs vlivem oxidace + reálný snímek otevřených nanotubic (SEM). [12]

3.5 Praktické a potenciální využití CNTs

Publikace Lijimova objevu v roce 1991 s sebou přinesla rozmach v oblasti aplikací CNTs, a to hlavně díky jejich jedinečným mechanickým, elektrickým, tepelným, optickým, rozměrovým a dalším vlastnostem. Oblast použití je obvykle dána strukturou CNTs (počet stěn, chirální úhel, průměr, délka ...), která udává jejich specifické vlastnosti. Spektrum možných aplikací uhlíkových nanotubic je opravdu

značně široké a zahrnuje například oblasti, jakými jsou nanokompozitní materiály, medicína, solární články, palivové články, akumulátory, vodivé vrstvy, superkondenzátory, tranzistory, diody, paměťová média, displeje, filtry, membrány reversních osmóz, nosiče katalyzátorů či adsorbenty plynů, antistat. nátěry, citlivé senzory, sondy, detektory a další. [12], [20]

• *Nanokompozity*

Největší objem vyrobených nanotubic je v současné době využíván k přípravě různých typů nanokompozitních materiálů s polymerní matricí na bázi epoxidů či polymetyl-metakrylátu. Jako plnivo jsou zde využívány oba druhy nanotubic, tedy jednostěnné i víceštěnné. Použití CNTs v kompozitních dílech nabízí celou řadu technických výhod, mezi které patří například zlepšení mechanických vlastností (zvýšení pevnosti, tuhosti a modulu pružnosti). Nanokompozity s CNTs vykazují též zlepšenou tepelnou i elektrickou vodivost a zvýšenou pohltivost dopadajícího záření, což je mimo jiné předurčuje i pro celou řadu elektrotechnických aplikací. [8]

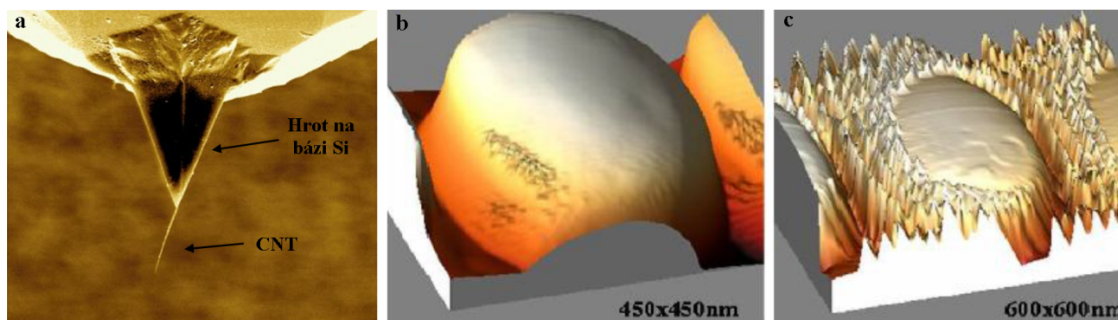
Základním problémem výroby takovýchto nanokompozitů je poměrně obtížná dispergovatelnost CNTs v polymerní matrici, kde přirozeně vytvářejí shluky. Nanotrubice je tedy nutné v matrici co nejlépe ojednotit, k čemuž se využívá například ultrazvukové míchání. Další problém se týká pevnosti CNTs nanokompozitů, neboť mezi povrchem nanotubic a polymerní matricí působí jen relativně slabé Van der Waalsovy síly. Zlepšení mechanických vlastností nanokompozitů lze dosáhnout vhodnou funkcionalizací povrchů použitých nanotub, která by zajistila chemickou vazbu mezi matricí a CNTs. Další variantou zpevnění nanokompozitů je aplikace co nejdelších nanotubic při zachování jejich paralelního uspořádání. [8]

Kompozitní materiály s obsahem uhlíkových nanotubic se používají zejména při speciálních konstrukčních aplikacích ve stavebnictví, automobilovém průmyslu, leteckém průmyslu a kosmonautice, při výrobě dílů s požadavkem vysoké mechanické a korozní odolnosti, nízké hmotnosti a zlepšených antistatických vlastností. [8]

• *Mikroskopie atomárních sil*

Jako další slibná aplikace uhlíkových nanotubic se ukazuje oblast rastrovací mikroskopie atomárních sil AFM (Atomic Force Microscopy), kde se k vyobrazení trojrozměrné struktury povrchů standardně využívá křemíkový hrot. CNTs zde představují možnost minimalizovat průměr skenovacího hrotu do řádu jednotek nanometrů a tím zlepšit rozlišovací schopnosti technologie AFM. Následující obrázek

3.5a představuje porovnání zobrazovacích možností mikroskopie atomárních sil s klasickým hrotem a hrotem, který je modifikován uhlíkovou nanotrubicí. [20]

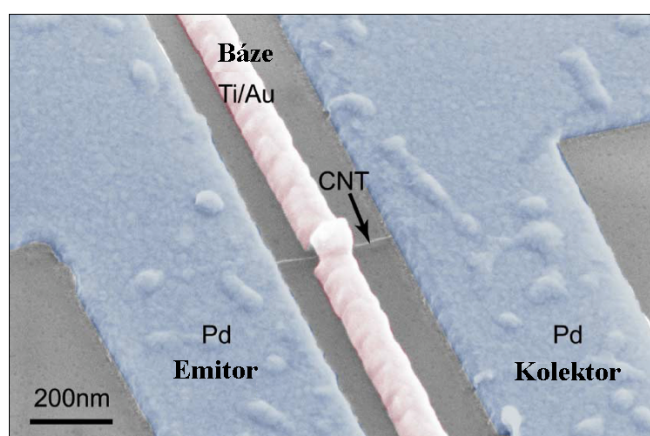


Obr. 3.5a Modifikace hrotu AFM pomocí uhlíkové nanotrubic. [20]

- a.) Snímek hrotu s CNT (rastrovací elektronová mikroskopie).
- b.) Zobrazení povrchu pomocí standardního hrotu na bázi křemíku.
- c.) Zobrazení povrchu pomocí hrotu s uhlíkovou nanotrubicí (patrné větší rozlišení).

• Elektronika

Specifických vlastností uhlíkových nanotrubic je možné využít i v elektronice. V současné době se jako nejzajímavější aplikace CNTs v oblasti elektroniky jeví uplatnění SWNT jako vodivého kanálu v polem řízených tranzistorech FET → Field Effect Transistor (viz obr. 3.5b). Jednotěnná nanotrubička v tomto případě představuje materiál s proměnnou vodivostí, který spojuje emitor a kolektor tranzistoru a reaguje na hodnotu elektrického potenciálu přivedeného na jeho bázi. [8]



Obr. 3.5b Vnitřní uspořádání CNTFET tranzistoru. [20]

Je třeba podotknout, že vodivost SWNT není závislá pouze na hodnotách vnějšího elektrického pole. Ke změnám vodivosti dochází i v závislosti na koncentraci různých plynů. Z tohoto důvodu jsou tranzistory CNTFET intenzivně vyvíjeny také jako vysoce citlivé senzory různých plynů. Vhodnou funkcionalizací použitých SWNT lze realizovat i tranzistory pracující jako chemicky selektivní senzory různých typů sloučenin. [8]

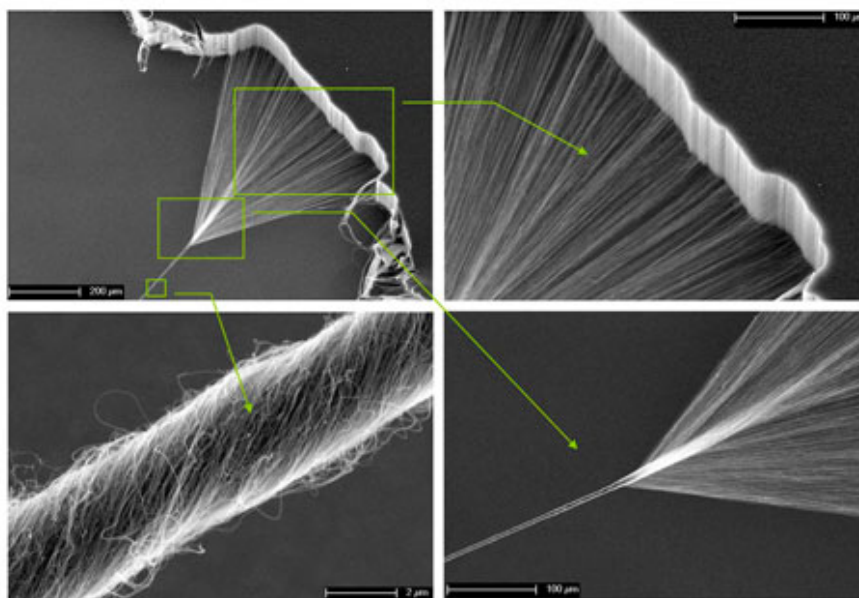
• *Medicína*

Velmi diskutovanou aplikací uhlíkových nanotubic je oblast medicíny. Uzavřený tvar CNTs je možné obdobným způsobem jako fullereny využít k uzavření jiných typů molekul, například v podobě léčiv. Molekuly léčiv je možné též navázat i na povrch nanotubic. Výsledné systémy jsou potom určeny k řízené dopravě léčiv do potřebných míst. CNTs by díky své schopnosti pronikat stěnami buněk mohli posloužit jako nanojehly určené k vpravování konkrétních léčiv do rakovinných buněk. [8], [20]

• *Složitější materiály z uhlíkových nanotubic*

Další rozsáhlá oblast využití CNTs zahrnuje jejich zpracování do složitějších útvarů, mezi které lze zařadit například mikrovláknna, pásy, papír atp. Roku 2004 byly vyvinuty a následně prezentovány metody přípravy mikrovláken z uhlíkových nanotub. Tyto metody jsou založeny na přípravě dlouhých CNTs pomocí technologie CVD s následným spřádáním nanotubic do mikroskopických provazců (mikrovláken). [8]

Na obrázku 3.5c je možné vidět dvoufázový postup přípravy mikrovláknna z uhlíkových nanotubic. Tento způsob v první řadě zahrnuje vytvoření vrstvy paralelně uspořádaných MWNTs, které jsou vyrobeny pomocí běžné CVD technologie na křemíkovém substrátu. Následuje jejich spřádání a navíjení z vyhřívaného substrátu pomocí mechanismu rotujícího vřetene. [8]

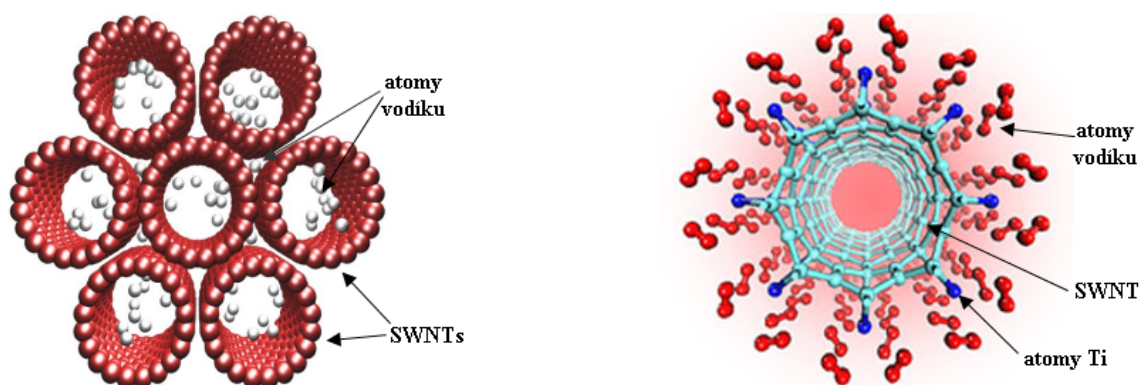


Obr. 3.5c Výroba mikrovláknna z CNTs deponovaných CVD technologií na Si substrátu. [12]

Nespornou výhodou této technologie je, že spřádané vlákno s obvyklým průměrem okolo 2 - 4 μm lze během procesu výroby čistit a vhodně formovat, čímž je možné zvýšit jeho pevnost až na hodnoty okolo 460 MPa. [8]

• *Potenciální aplikace CNTs*

Jako potenciální aplikací uhlíkových nanotub se jeví jejich využití při skladování vodíku. Vodík využitý jako zdroj energie nepředstavuje významnou ekologickou zátěž, jako je tomu u konvenčních paliv, neboť produktem jeho spalování je voda. Další významnou předností vodíku, jakožto zdroje energie je jeho snadná obnovitelnost. Nicméně je nutné vyvinout efektivní, bezpečný a cenově dostupný způsob jeho uskladnění, což jsou klíčové předpoklady pro budoucnost vodíkových technologií se záměrem komerčního využití. Jako možná alternativa se uvažuje skladování vodíku uvnitř či na povrchu uhlíkových nanotubic, což modelově znázorňuje obrázek 3.5d. Dlužno však podotknout, že proces skladování vodíku pomocí nanostruktur není zcela dořešenou záležitostí a v současné době je stále ve fázi výzkumu. [12], [42]



Obr. 3.5d Princip uskladnění vodíku pomocí uhlíkových nanotubic. [12], [48]

Projekt vesmírného výtahu

Výborné mechanické vlastnosti uhlíkových nanotubic v kombinaci s vývojem materiálů z nich vyrobených přibližují realizaci další potenciální aplikace CNTs, kterou je výroba vysoce pevného lana v projektu vesmírného výtahu. Princip vesmírného výtahu je z teoretického hlediska relativně jednoduchý. Umístí-li se dostatečně pevné, k Zemi ukotvené lano tak, aby jeho těžiště leželo na geostacionární dráze ve výšce přibližně 35 810 km, bude jeho obvodová rychlost daná rotací země odpovídat první kosmické rychlosti cca 7,9 km/s. Za tohoto stavu se přitažlivé a odpudivé síly působící na lano vyrovnají a lano bude viset v prostoru nad jedním bodem rotující Země. [8]

Skutečná realizace vesmírného výtahu je spojena s množstvím významných technických problémů, které tento projekt prozatím odsouvají spíše do oblasti sci-fi. Nutno však podotknout, že současné CNTs materiály svými vlastnostmi splňují požadavky pro konstrukci takového lana a je pouze otázkou vývoje vhodné technologie, která by umožnila lano požadované pevnosti a délky vyrobit. [8]

4. Papír z uhlíkových nanotubic (Buckypaper)

Papír z uhlíkových nanotubic, v odborné literatuře označovaný termínem *Buckypaper* představuje další formu makroskopického materiálu připraveného z nanotubulárního uhlíku, který je díky svým předpokládaným parametrům předurčen pro speciální technické aplikace. Jeho výrobu jako první uskutečnil tým amerických vědců z Floridské státní univerzity (FSU) pod vedením profesora materiálového inženýrství B. Wanga. Stalo se tak v říjnu roku 2008. FSU má v současné době čtyři patenty týkající se výzkumu a vývoje papíru z uhlíkových nanotubic. [8], [37]

Na obrázku 4. jsou představeny některé praktické ukázky CNT papíru zhotoveného jak v obvyklém kruhovém formátu, tak i v neobvyklém formátu tvaru labutě, který prezentuje určitou tvarovou flexibilitu tohoto materiálu. [26]



Obr. 4. Papír z uhlíkových nanotubic – Buckypaper. [26]

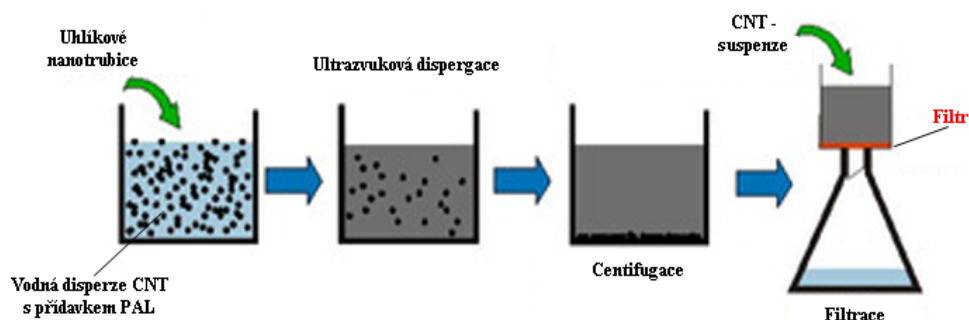
4.1 Technologie výroby

Ptáme-li se na možnosti výroby CNT papíru, existují v zásadě dva způsoby, kterými jej lze zhotovit. První způsob je principiálně shodný s klasickou papírenskou technologií, která zahrnuje přípravu kapalně disperze s následnou filtrací. Druhý způsob využívá takzvaný tlačný dominový efekt, který je v podstatě založen na sválcování paralelně deponovaných uhlíkových nanotubic na křemíkovém substrátu. Obě technologie jsou podrobněji popsány v následujícím textu.

4.1.1 Příprava CNT papíru mokrou cestou

Tato technika výroby papíru z uhlíkových nanotubic je založena na způsobu podobném přípravě klasického celulóзовého papíru metodou naplavování. Schematické znázornění výrobního postupu je uvedeno na obrázku 4.1.1a. Prvním krokem je zde příprava kapalně disperze uhlíkových nanotubic, které byly zhotoveny pomocí některé z výše uvedených technologií. Výhodné je použití takových nanotubic, které disponují vysokou hodnotou aspektního poměru (délka / průměr). Připravován je zpravidla vodný roztok s obsahem povrchově aktivní látky, ve kterém je definované množství nanotubic

optimálně rozptýleno pomocí ultrazvukových vln. Následuje centrifugace vzniklé disperze, která zajistí separaci větších shluků nanotubic, u kterých nedošlo v roztoku k ojednocení vlivem působení ultrazvuku. Posledním krokem je zde filtrace vzniklé CNT suspenze přes vhodný mikroporézní filtr s následným vysušením, vyjmutím a zhodnocením výrobku. Produkt je též vhodné zbavit povrchově aktivní látky např. promytím v destilované vodě či metanolu. [8], [35], [38]



Obr. 4.1.1a Schéma pracovního postupu při výrobě CNT papíru mokrou cestou. [38]

Proces výroby CNT papíru je řízen celou řadou parametrů, které mají rozhodující vliv na vlastnosti výsledného produktu. Patří sem výběr povrchově aktivní látky (běžně Triton X-100) a zvolení její optimální koncentrace, nastavení vhodné intenzity ultrazvukových vln pro dosažení co nejrovnoměrnější dispergace CNTs, výběr filtru s vhodnou velikostí pórů a v neposlední řadě i typ filtrace (viz obr. 4.1.1b). [35], [38]

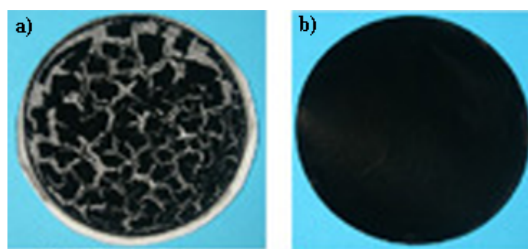


Obr. 4.1.1b Filtrační jednotky (a. podtlaková – negativní, b. tlaková – pozitivní). [38]

Z technologického hlediska je důležitou operací dispergace CNTs ve vodném prostředí. Tento proces v sobě zahrnuje poměrně složité jevy, neboť uhlíkové nanotubice přirozeně vytváří shluky (aglomeráty), které je třeba eliminovat. Proces dispergace je ovlivněn dvěma základními silami, které jsou zde přítomny. Jedná se o Wan der Waalsovy síly působící mezi uhlíkovými nanotubicemi a interakce přirozeně vznikající mezi CNTs a disperzním prostředím. Optimální metoda dispergace je v tomto případě založena na aplikaci povrchově aktivní látky (tenzidu) s následným působením ultrazvukových vln po delší dobu v řádu desítek minut až hodin. Tato technika zajistí efektivní rozbití CNTs aglomerátů na menší shluky, kde v ideálním případě dojde až

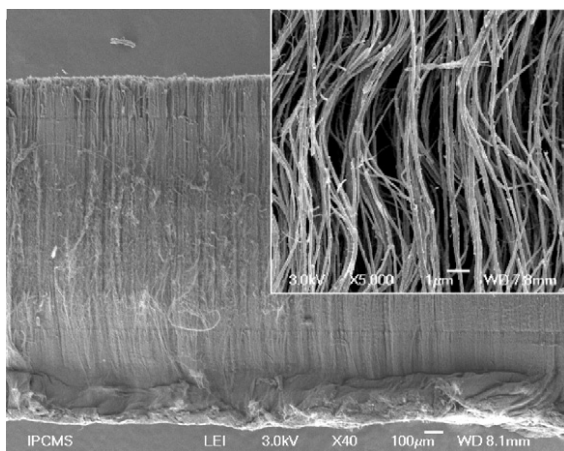
k ojednocení přítomných nanotrubic. Jako povrchově aktivní látky je možno s výhodou aplikovat některé typy surfaktantů, například *Dodecylsulfát sodný (SDS)*. Pro jeho optimální účinek je uváděna přibližně 1% koncentrace. [22], [35]

Na snímku 4.1.1c je zobrazena ukázka CNT papíru vyrobeného při nevhodně nastavených výrobních parametrech (křehký - rozpadající se) a následně po úpravě těchto parametrů. [38]

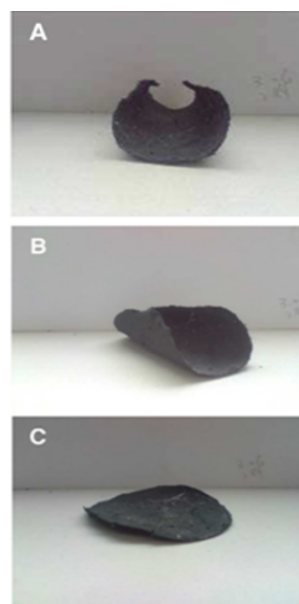


Obr. 4.1.1c Buckypaper – vliv nastavení výrobních parametrů na kvalitu výrobku (a. nevhodné, b. optimální). [38]

Mezi důležité vlastnosti CNT papíru nepochybně patří určitá flexibilita a dobrá mechanická stabilita. Dle studie [4] je flexibilita CNT papíru vyrobeného metodou naplavování závislá na délce použitých nanotrubic. Zde logicky platí pravidlo, že čím delší budou použité nanotuby, tím lépe budou do sebe zaplétány a tím větší bude odolnost výsledného produktu proti mechanickému namáhání. Na obrázku 4.1.1e je představen vzorek CNT papíru vyrobený z nestandardních víceštěnných nanotrubic o průměru cca 100 nm a délce přibližně 2 mm, kde počáteční deformovaný tvar (A) byl po určité době uveden do původního stavu (B), (C). Flexibilita uvedeného vzorku je dána právě délkou použitých nanotrubic (obr. 4.1.1d). Ta představuje významný parametr pro dobré konečné vlastnosti CNT papíru. [4]

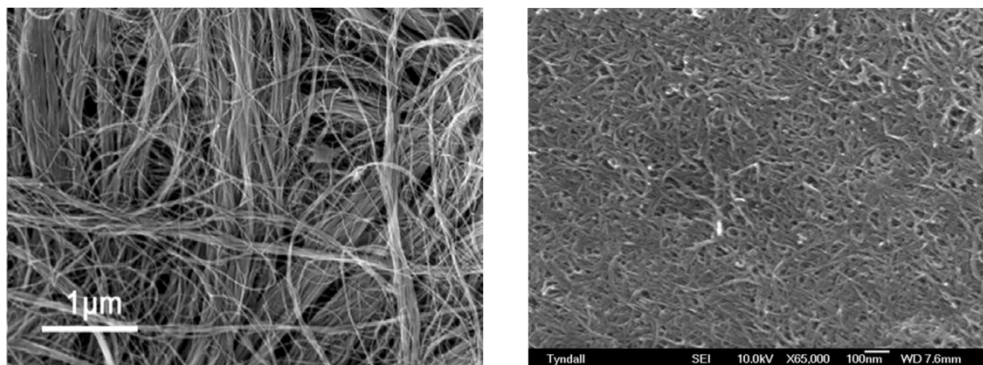


Obr. 4.1.1d Nanotrubice aplikované ve vzorku. [4]



Obr. 4.1.1e Ukázka flexibility CNT papíru vyrobeného z dlouhých nanotrubic. [4]

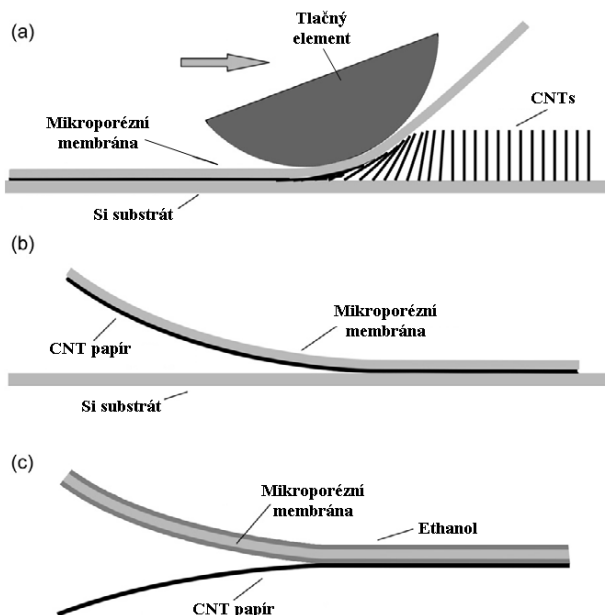
► Výsledná struktura takto připraveného CNT papíru není nikterak orientována (viz obr. 4.1.1f). Uhlíkové nanotrubice jsou zde uspořádány zcela nahodile, což logicky vyplývá z principu této metody. Elektrická vodivost vzniklé vrstvy se pohybuje okolo hodnoty $1,5 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, tepelná vodivost bývá až $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. [26]



Obr. 4.1.1f Struktura CNT papíru vyrobeného klasickou papírenskou technologií (SEM). [26], [32]

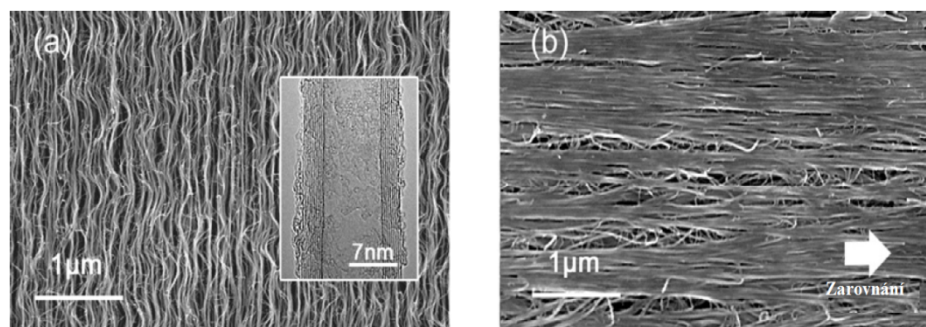
4.1.2 Metoda využívající tlačný dominový efekt

Zcela odlišnou technologií přípravy CNT papíru je metoda založená na tlačném dominovém efektu, jejíž pracovní postup je uveden na obrázku 4.1.2a. Hlavní princip této metody spočívá ve skluzovém dominovém stlačení uhlíkových nanotubic deponovaných pomocí metody CVD na křemíkovém substrátu. Tlačné formování nanotubic probíhá přes oddělitelnou mikroporézní membránu, pomocí níž lze vzniklý papír snadno oddělit od křemíkového substrátu. V poslední fázi je nutno oddělit CNT papír i od mikroporézní membrány, k čemuž se využívá roztok etanolu. [8], [26]



Obr. 4.1.2a Princip metody využívající tlačný dominový efekt (a. formování CNT papíru, b. odstranění CNT papíru z SI substrátu, c. odstranění CNT papíru z mikroporézní membrány). [26]

► Výhodou této technologie v porovnání s předchozí metodou je možnost přípravy CNT papíru s orientovanou strukturou v jednom směru, jak je možné vidět na obrázku 4.1.2b. Takto zhotovený CNT papír se vyznačuje vysokou hodnotou elektrické vodivosti $2 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ i vysokou hodnotou tepelné vodivosti $150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (v ideálním případě až $330 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Papír s orientovanou strukturou vykazuje též vyšší měrnou hmotnost, přibližně $0,62 \text{ g/cm}^3$ oproti $0,54 \text{ g/cm}^3$ u struktury neorientované. [26]

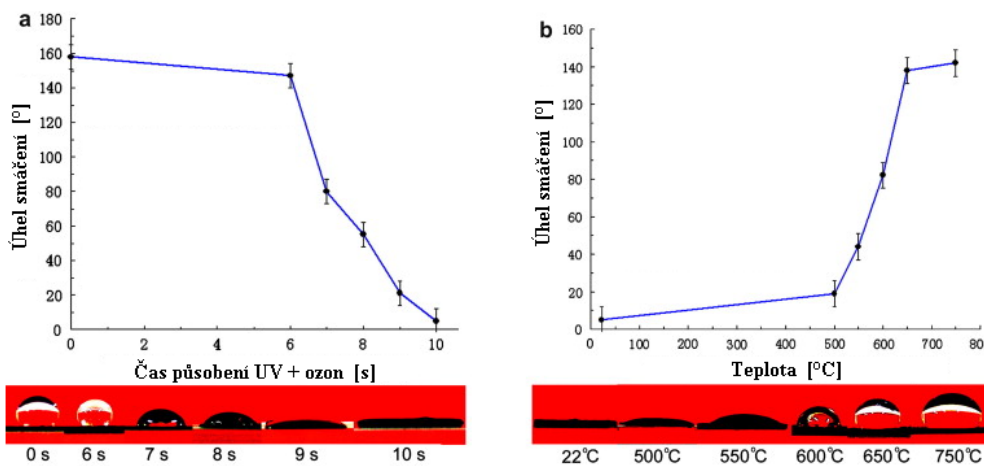


Obr. 4.1.2b Snímky z elektronového mikroskopu → **a.** boční pohled na MWNTs deponované na Si substrátu, **b.** uspořádaná struktura vyrobeného CNT papíru. [26]

4.2 Vlastnosti a využití CNT papíru

Vlastnosti CNT papíru vychází z konkrétní technologie jeho výroby a parametrů použitých uhlíkových nanotubic. Obecně se tento materiál vyznačuje vysokou hodnotou tepelné i elektrické vodivosti. Z teoretického hlediska je předpokládána větší pevnost než u oceli, a to při desetinové hmotnosti produktu. [8], [37]

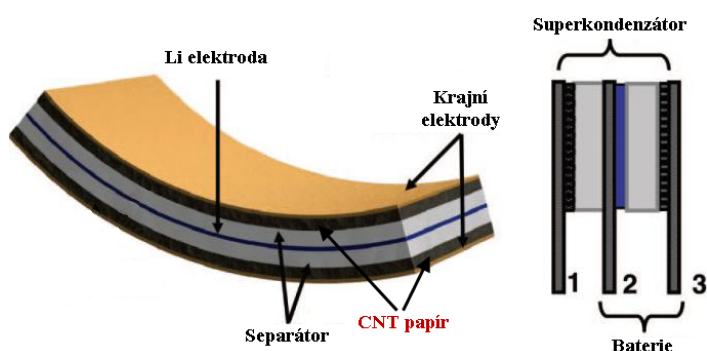
Velmi zajímavou vlastností CNT papíru, která se prokázala při sérii experimentů je změna jeho povrchové aktivity. Konkrétně jde o reverzibilní transformaci hydrofobnosti a hydrofility, jak ukazuje graf na obrázku 4.2a. Kombinace UV záření a ozónu může snadno změnit povrch CNT papíru z hydrofobního na hydrofilní. Naopak ohřev CNT papíru na teploty $650 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ve vakuu způsobí proces opačný. [27]



Obr. 4.2a Buckypaper – úhel smáčení v závislosti na působení **a.** UV + ozon, **b.** vakuový ohřev. [27]

• Aplikace CNT papíru

Papír z uhlíkových nanotubic je v oblasti materiálového inženýrství relativně nový pojem a okruh jeho aplikačních možností zatím není zcela definován, nicméně z dosavadních poznatků se nabízí relativně široké spektrum možných uplatnění. Za zmínku stojí aplikace jako materiály elektrod, tlakové senzory (změna vodivosti vlivem stlačení), velmi účinné filtrační materiály, tepelně a elektricky vodivé materiály v elektronických a elektrotechnických zařízeních, baterie a superkondenzátory, nosiče katalyzátorů, adsorbenty plynů, protipožární ochrana, vysoce pevné kompozitní struktury, tkáňové scaffoldy či další. Na obrázku 4.2b je prezentováno schéma možné aplikace CNT papíru v bateriích či superkondenzátorech. [8], [20], [26], [37]



Obr. 4.2b Tří vývodový hybridní nanokompozitní papír jako superkondenzátor a baterie. [20]

▪ Objev CNT papíru je spojen s vědeckou činností na území spojených států, a proto není divu, že velký zájem o tento materiál ukázala i americká armáda, která do budoucna plánuje vývoj lehčích a odolnějších leteckých struktur, efektivnějších brnění bojových vozidel či nové generace počítačů. Jak uvádí *B. Wang z FSU*, aplikace CNT papíru v chladicí technice počítačů by umožnila efektivnější odvod tepla z elektronických součástí, což by přispělo k další miniaturizaci této techniky. CNT film může také posloužit k ochraně elektronických zařízení proti elektromagnetickému rušení, k ochraně letadel při úderu blesku či zamezení detekce vojenských letadel radary. Je tedy jen otázkou vývoje vhodné technologie, která by umožňovala produkci CNT papíru v průmyslovém měřítku. [37]

5. Experimentální část

Tato část práce vychází z teoretických poznatků a předpokladů získaných na základě literárního průzkumu v oblasti uhlíkových nanotubic a přípravy CNT papíru (viz kapitoly 3. a 4.). Podrobněji se zabývá výběrem a aplikacemi vhodných materiálů, laboratorních pomůcek a přístrojů, které budou dále sloužit k realizaci vlastní výroby papíru z uhlíkových nanotubic a jeho dalšímu testování některých charakteristik. Celý experiment byl uskutečněn za přispění laboratoří Katedry netkaných textilií TUL, které poskytly výborné pracovní zázemí pro vznik materiálu tohoto typu.

5.1 Cíl a popis experimentu

Hlavním cílem experimentální části této práce byla příprava stejnoměrného, mechanicky stabilního vzorku papíru z uhlíkových nanotubic, který by byl zhotoven z cenově přijatelných materiálů a s použitím dostupné laboratorní techniky.

Jak již bylo dříve popsáno, CNT papír je možné vyrobit v zásadě dvěma způsoby. Jeden ze způsobů je založen na skluzovém dominovém stlačení dlouhých nanotubic deponovaných metodou CVD na křemíkovém substrátu. Tato metoda zde nebyla aplikována z důvodu přílišné technologické náročnosti. Další technika výroby CNT papíru principiálně vychází z přípravy klasického celulózového papíru metodou naplavování. Tato technika se ukázala jako experimentálně přijatelná a byla tedy použita i při vlastní výrobě papíru z uhlíkových nanotubic.

▪ *Celý experiment v principu sestával z těchto hlavních částí:*

1.) Ověření možností laboratoře a výběr vhodných pomůcek a přístrojů

Prvotním úkolem bylo ověřit stávající možnosti laboratoří Katedry netkaných textilií a z dostupného vybavení připravit odpovídající zázemí pro sérii následujících experimentů.

2.) Výběr a příprava základních materiálů

V dalším kroku bylo nutno zajistit cenově dostupný typ uhlíkových nanotubic a na základě jejich rozměrových parametrů vybrat nanovláknový filtr, který by umožnil efektivní filtraci připravené CNT disperze. Do této části patří i výběr povrchově aktivních látek, které byly při výrobních pokusech taktéž použity.

3.) Vlastní výroba papíru z uhlíkových nanotubic

Po přípravě všech nezbytných náležitostí bylo přistoupeno k řadě experimentů, které postupem času vedly k úspěšné výrobě finálních vzorků papíru z uhlíkových nanotubic. Důležitou roli zde sehrála i kompletace a úprava filtračního zařízení.

4.) Testování vyrobených vzorků

V závěrečné fázi experimentu byly vyrobené vzorky CNT papíru podrobeny navrženým testům, mezi které patřila analýza strukturních charakteristik, zkouška tahem a stanovení měrné elektrické vodivosti.

► Výše uvedený stručný přehled praktické části této práce je podrobněji popsán, zdokumentován a vyhodnocen v následujících několika podkapitolách. Autor se zde zaměřil na co nejpresnější popis jednotlivých pracovních kroků.

5.2 Výběr laboratorní techniky

Prvotním předpokladem úspěšné experimentální výroby papíru z uhlíkových nanotubic byl výběr a příprava vhodných laboratorních pomůcek a přístrojů. Tento úkon byl uskutečněn na základě předchozí studie problematiky a zjištění stávajících možností laboratoří KNT. Tabulka 5.2 zahrnuje soupis vybraných náležitostí společně se stručným popisem účelu jejich použití.

Tab. 5.2 Seznam použitých laboratorních přístrojů a pomůcek.

<i>Přístroj, pomůcka</i>	<i>Účel použití</i>
Kádinka 100 ml	Příprava CNT disperze (<i>pozn.: nevhodná pro sonikaci, při experimentu poškozena</i>)
Plastová nádoba 100 ml	Příprava CNT disperze (<i>vhodná pro sonikaci</i>)
Odměrný válec 50 ml	Dávkování destilované H ₂ O
Pipeta 2 ml + ruční dávkovač	Dávkování povrchově aktivních látek
Oboustranná lžička	Dávkování MWNTs
Büchnerova nálevka (průměr 60 mm)	Součást filtrační sestavy
Podtlaková nádoba	Součást filtrační sestavy
Vodní vývěva	Zajištění podtlaku ve filtrační soustavě
Filtrační nástavec	Úprava filtračního zařízení
Rtuťový teploměr	Měření teploty filtrované disperze
Digitální tloušťkoměr	Stanovení tloušťky CNT papíru
Analytické váhy Kern ABS 120-4	Přesné stanovení hmotnosti
Ruční sonikátor Misonix XL-2000	Dispergace MWNTs ve vodném prostředí
Elektronový mikroskop Phenom G2	Analýza strukturních charakteristik
Laboratorní trhačka LabTest 2,05	Testování pevnosti v tahu
Exsikátor se silikagelem	Ověření vlivu vlhkosti na průběh výroby

5.3 Aplikované materiály

Návrh základních materiálů vycházel ze specifických předpokladů, které jsou podrobněji uvedeny v dalším textu. Jednalo se zejména o zajištění dostupného typu uhlíkových nanotubic, výběr nanovlákného filtru, který by umožnil efektivní filtraci CNT disperze a v neposlední řadě i výběr povrchově aktivních látek.

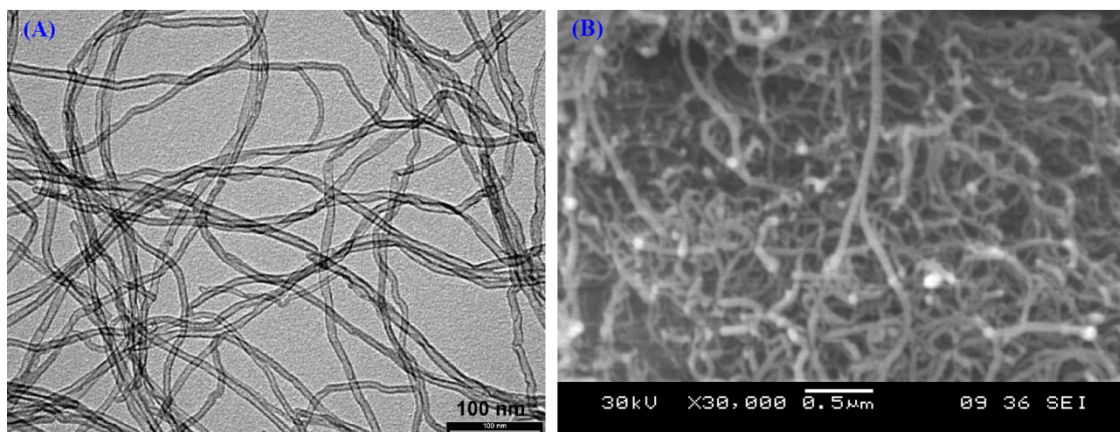
5.3.1 Uhlíkové nanotrubic

Při výběru uhlíkových nanotubic pro sérii následujících experimentů sehrála podstatnou roli jejich dostupnost a konečná cena vzhledem k parametrům, které výrobce uváděl. Jako relativně vhodné se ukázaly víceštěnné nanotrubic NC7000 od Belgické společnosti Nanocyl s.a., které při ceně 1 euro/gram materiálu poskytují ucházející parametry a čistotu (viz *tab. 5.3.1*). Tyto nanotrubic jsou vyráběny technologií CCVD, tedy na základě katalytického rozkladu plyných uhlovodíků.

Tab. 5.3.1 Parametry MWNTs NanocylTM NC7000 uváděné výrobcem. [47]

<i>Parametr</i>	<i>Hodnota</i>	<i>Jednotka</i>
Průměrný průměr	9,5	nm
Průměrná délka	1,5	μm
Čistota produktu	90	%
Oxidy kovů	10	%
Měrný povrch	250 - 300	m ² /g
Aspektní poměr	> 150	[-]

► Níže uvedené SEM snímky (viz *obr. 5.3.1*) jsou zde pro lepší představu rozměrových parametrů produktu NC7000. *Snímek A.* uvádí výrobce jako reprezentativní ke svému produktu. *Snímek B.* byl pořízen v rámci analýzy strukturních charakteristik. [47]

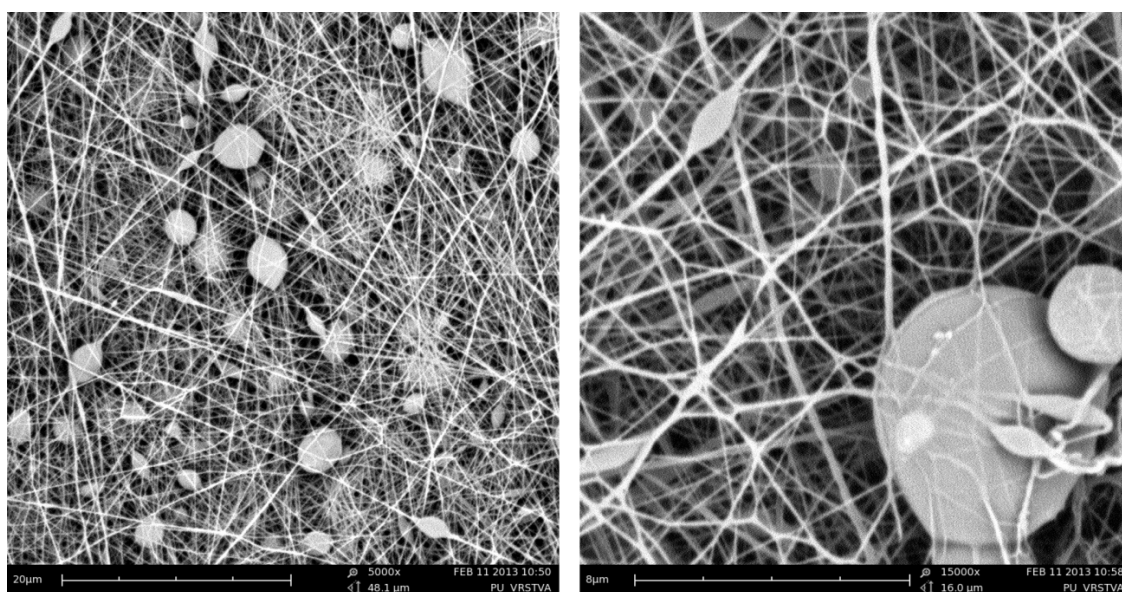


Obr. 5.3.1 NanocylTM NC7000 (A. snímek od výrobce [47], B. vlastní snímek) SEM.

5.3.2 Nanovláknenný filtr

Účel použití nanovláknenné vrstvy pro filtraci vodné disperze uhlíkových nanotubic je zde v celku logický. Tento materiál má za úkol zajistit efektivní zachyt filtrovaných nanočástic bez možnosti jejich průniku a vytvořit tak na svém povrchu tzv. filtrační koláč, který po vysušení představuje výsledný produkt. Výběr nanovláknenného filtru byl tedy zaměřen především na rozměry jeho pórů, které dle parametrů použitých nanotubic měly být menší než 1,5 μm, ideálně však v řádu stovek nanometrů a méně.

Na základě konzultace s techniky KNT a následně i mikroskopického hodnocení (viz obr. 5.3.2) byla pro filtraci CNT disperze vybrána dostupná polyuretanová nanovlákněná vrstva připravená metodou elektrostatického zvlákňování z válečku. Jako výrobní podklad zde sloužila polypropylenová textilií typu SB pojená rastrovaným kalandrem. Plošná hmotnost samotné PU vrstvy činí 2,3 g/m². Nominální průměr nanovláken je přibližně 250 nm.



Obr. 5.3.2 PU nanovlákněná filtrační vrstva (SEM Phenom G2 – TUL).

► Z výše uvedených snímků pořízených pomocí elektronového mikroskopu je patrná spleť nanovlákněná síť obsahující několik vrstev nanovláken nad sebou, což je výhodné z hlediska maximalizace filtračního účinku. PU nanovlákněná vrstva se z hlediska svých parametrů, zejména potom velikosti pórů později ukázala jako vhodná volba pro účinnou filtraci vodné disperze víceštěnných uhlíkových nanotrubic.

5.3.3 Povrchově aktivní látky

Molekuly povrchově aktivních látek se zpravidla skládají z hydrofobní (nepolární) a hydrofilní (polární) části. Jejich úkolem je snížit povrchové napětí na rozhraní dvou fází (v tomto případě mezi H₂O a MWNTs) a umožnit tak efektivnější dispergaci částic ve vodném prostředí.

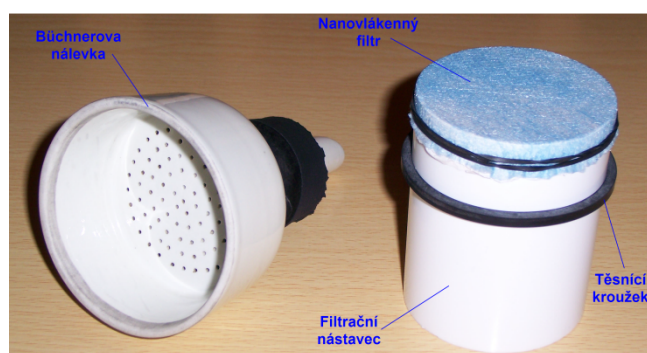
Při praktické výrobě papíru z uhlíkových nanotrubic byly aplikovány dva typy tenzidů, které jsou dle některých studií uváděny jako vhodné a byly též standardně dostupné ve výbavě laboratoře. Jednalo se o neionogenní **Triton X-100** a ionogenní **Dodecylsulfát sodný (SDS)**. Hodnota jejich koncentrace byla zvolena experimentálně (0,5%), a to na základě množství produkované pěny v průběhu sonikace disperze.

5.4 Výroba CNT papíru

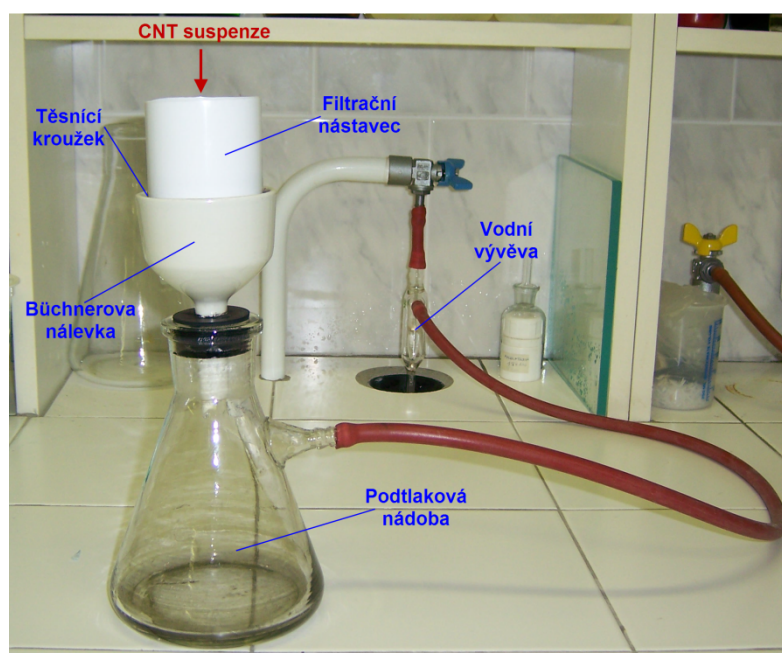
Z předešlého textu je možné již poměrně snadno odvodit průběh vlastní výroby papíru z uhlíkových nanotubic. Ta byla realizována na základě filtrace sonikované vodné disperze MWNTs Nanocyl NC7000 přes PU nanovláknový filtr. Pro tento účel bylo nutno sestavit a určitým způsobem modifikovat filtrační zařízení.

5.4.1 Sestavení a modifikace filtračního zařízení

Pro účely filtrace CNT disperze bylo využito podtlakové filtrační zařízení, jehož kompletní sestava je uvedena a popsána na obrázku 5.4.1b. Základní laboratorní sestavu bylo nutno z výrobních důvodů obohatit o válcový filtrační nástavec s odpovídajícími rozměry a pryžovým těsnícím kroužkem (viz obr. 5.4.1a). Tato součást se ukázala jako nezbytná pro upevnění PU nanovlákněné filtrační vrstvy. Těsnící kroužek následně zajišťuje těsnost a středění celého segmentu v Büchnerově nálevce.



Obr. 5.4.1a Büchnerova nálevka + PE válcový filtrační nástavec s upevněným nanovláknovým filtrem a těsnícím kroužkem.



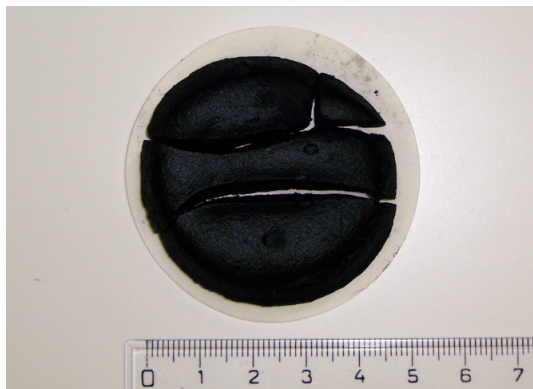
Obr. 5.4.1b Kompletní filtrační sestava obohacená o filtrační nástavec.

► Při procesu filtrace CNT disperze byl pod nanovlákný filtr aplikován i standardní celulóзовý filtrační papír. Jeho hlavním úkolem bylo distribuovat filtrační tlak (podtlak) a minimalizovat tak možnost protržení hlavního nanovlákného filtru. Určitou nevýhodou byla absence tlakoměru v soustavě. Intenzitu odsávání bylo tedy nutno nastavovat experimentálně, dle množství odtékající kapaliny z Büchnerovy nálevky.

5.4.2 Základní ověření výrobního postupu

Po přípravě nezbytných náležitostí a kompletaci filtračního zařízení bylo přistoupeno k výrobní části experimentu. Důležitým předpokladem úspěšné výroby bylo ověření správné funkce a vhodného nastavení filtračního zařízení společně se stanovením optimálního množství uhlíkových nanotubic pro výrobu vzorku CNT papíru, jehož rozměr je dán vnitřním průměrem filtračního nástavce (56 mm).

Jako zkušební množství bylo naváženo 0,25 g MWNTs Nanocyl NC7000. Toto množství bylo převedeno do 100 ml 0,5% roztoku demineralizované H₂O a neionogenní PAL Triton X-100. Výsledná směs byla dispergována ručním sonikátorem Misonix XL-2000 při výkonu 20 W po dobu 25 minut a následně filtrována pomocí podtlakového filtračního zařízení s PU nanovlákným filtrem. Doba filtrace zde byla přibližně 48 minut. Obr. 5.4.2 prezentuje výsledek prvního testu, který představoval nezbytný základ pro další, již úspěšnější výrobní pokusy.



Obr. 5.4.2 Výsledek základního testu výroby papíru z uhlíkových nanotubic.

► Na snímku 5.4.2 jsou zřejmé praskliny ve výsledné vrstvě, kde některé vznikly již na konci filtrace (nutno ukončit dříve), jiné při pozdější manipulaci s produktem, který nebyl ještě zcela vysušen. Patrná byla též značná tloušťka vrstvy, přibližně 5 mm. Zde je však nutno uvést, že konečná tloušťka odpovídající vysušenému produktu nebyla z důvodu rozpadu vrstvy dále hodnocena. Následná výroba finálních vzorků CNT papíru byla na základě posouzení tohoto testu prováděna s přibližně poloviční dávkou uhlíkových nanotubic, která se později ukázala jako vhodná.

5.4.3 Výroba finálních vzorků

Při vlastní výrobě finálních vzorků papíru z uhlíkových nanotrubic byly vyzkoušeny v zásadě tři různé postupy, jejichž výsledky jsou dále zhodnoceny. Rozdíly výrobních postupů spočívaly zejména v přípravě vodné disperze uhlíkových nanotrubic a použití určitého typu povrchově aktivní látky, která v jednom případě nebyla aplikována vůbec. Jako disperzní prostředí byla ve všech případech použita standardní demineralizovaná H_2O . Sušení vzorků probíhalo při laboratorních podmínkách.

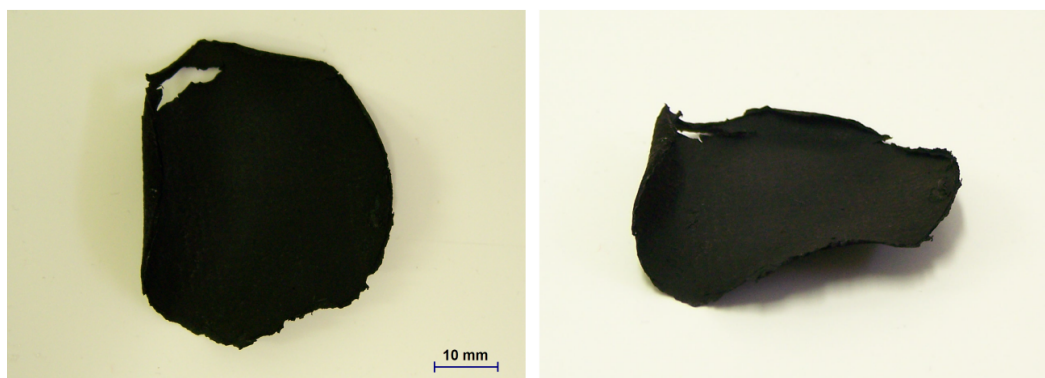
1.) Příprava CNT papíru filtrací vodné disperze MWNTs + PAL Triton X-100

Jako první byl uskutečněn výrobní postup založený na filtraci sonikované vodné disperze víceštěnných uhlíkových nanotrubic s přidavkem neionogenní povrchově aktivní látky Triton X-100. Parametry experimentu včetně číselných hodnot jsou shrnuty v následující tabulce.

Tab. 5.4.3a Výrobní parametry - vzorek CNT papíru č.1.

Výrobní parametr	Hodnota + jednotka
Aplikované množství MWNTs	0,125 g
Celkový objem disperze	100 ml
Koncentrace PAL Triton X-100	0,5 %
Doba sonikace	25 min. (výkon 20 W)
Teplota filtrované disperze	46 °C
Doba filtrace	39 min.
Doba sušení vzorku	7 dní
Laboratorní podmínky	T = 23,4 °C ϕ = 42,3 %

► Na obrázku 5.4.3a je zobrazen CNT papír vyrobený dle výše uvedeného postupu. Výsledná vrstva se v průběhu sušení mírně deformovala a po narovnání vykazovala průměr cca 50 mm. Naměřená tloušťka zde byla 0,2 mm. Stanovena byla též plošná a měrná hmotnost produktu s hodnotami 130 g/m^2 a $0,6 \text{ g/cm}^3$. Z hlediska pozorovaných vlastností byl vzorek stabilní, stejnoměrný, flexibilní, s možností běžné manipulace.



Obr. 5.4.3a CNT papír vyrobený filtrací sonikované vodné disperze MWNTs Nanocyl NC7000 s přidavkem PAL Triton X-100.

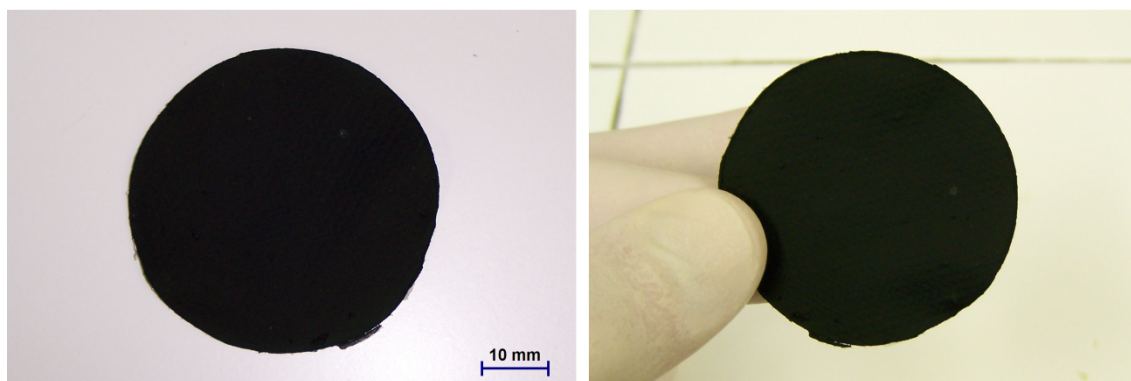
2.) Příprava CNT papíru filtrací vodné disperze MWNTs (bez přídavku PAL)

V pořadí druhý byl proveden výrobní postup založený na filtraci sonikované vodné disperze MWNTs bez přídavku povrchově aktivní látky. Tento postup byl vyzkoušen za účelem získání čistého produktu bez příměsi PAL, která i po vysušení zůstává přítomna ve struktuře CNT papíru a její dokonalé odstranění je vzhledem k povaze tohoto materiálu problematické. Vzhledem k nepřítomnosti PAL byla též prodloužena doba sonikace disperze. Výrobní parametry včetně jejich hodnot jsou pro přehlednost opět uvedeny v tabulce.

Tab. 5.4.3b Výrobní parametry - vzorek CNT papíru č.2.

Výrobní parametr	Hodnota + jednotka
Aplikované množství MWNTs	0,1 g
Celkový objem disperze	100 ml
Doba sonikace	30 min. (výkon 20 W)
Teplota filtrované disperze	54 °C
Doba filtrace	14 min.
Doba sušení vzorku	7 dní
Laboratorní podmínky	T = 23,1 °C ϕ = 40,9 %

► Obrázek 5.4.3b prezentuje vzorek CNT papíru ve tvaru disku, který byl zhotoven dle postupu č.2. V průběhu sušení došlo ke změně původního průměru 56 mm na konečných 49 mm. Hodnota plošného sražení zde byla přibližně 23,5 % a tloušťka vrstvy 0,15 mm. Vyrobený vzorek měl obdobné vlastnosti jako předešlý produkt, tedy dobrou mechanickou stabilitu, stejnoměrnost a určitou flexibilitu, která byla pozorována na základě ručního ohybu vrstvy bez jejího porušení. Oproti předešlému postupu byla zaznamenána výrazně kratší doba filtrace, což bylo pravděpodobně způsobeno nepřítomností PAL v CNT disperzi, která za normálních podmínek vytváří při průchodu nanovlákněným filtrem značné množství pěny.



Obr. 5.4.3b CNT papír vyrobený filtrací sonikované vodné disperze MWNTs Nanocyl NC7000 bez přídavku PAL.

3.) Příprava CNT papíru filtrací vodné disperze MWNTs + PAL Dodecylsulfát sodný

Tento výrobní postup byl v principu shodný s prvním způsobem. Rozdíl spočíval pouze v aplikované povrchově aktivní látce, kterou zde představoval ionogenní Dodecylsulfát sodný (SDS). Parametry experimentu jsou uvedeny v tabulce 5.4.3c.

Tab. 5.4.3c Výrobní parametry - vzorek CNT papíru č.3.

Výrobní parametr	Hodnota + jednotka
Aplikované množství MWNTs	0,125 g
Celkový objem disperze	100 ml
Koncentrace PAL Dodecylsulfát sodný	0,5 %
Doba sonikace	25 min. (výkon 20 W)
Teplota filtrované disperze	47 °C
Doba filtrace	43 min.
Doba sušení vzorku	7 dní
Laboratorní podmínky	T = 21,9 °C ϕ = 24,7 %

► Snímek 5.4.3c charakterizuje výrobek zhotovený dle výše uvedených parametrů. U vzorku byl zaznamenán průměr přibližně 50 mm a tloušťka 0,2 mm. Při detailním pohledu jsou patrné určité změny na jeho povrchu, ke kterým došlo v průběhu sušení. Tento stav byl s největší pravděpodobností způsoben poměrně významným poklesem vlhkosti vzduchu v laboratoři, což je v zimních měsících běžnou záležitostí. CNT vrstva tedy vysychala rychleji, než tomu bylo v předchozích případech a výsledkem byly relativně pravidelné trhliny narušující celistvost produktu.



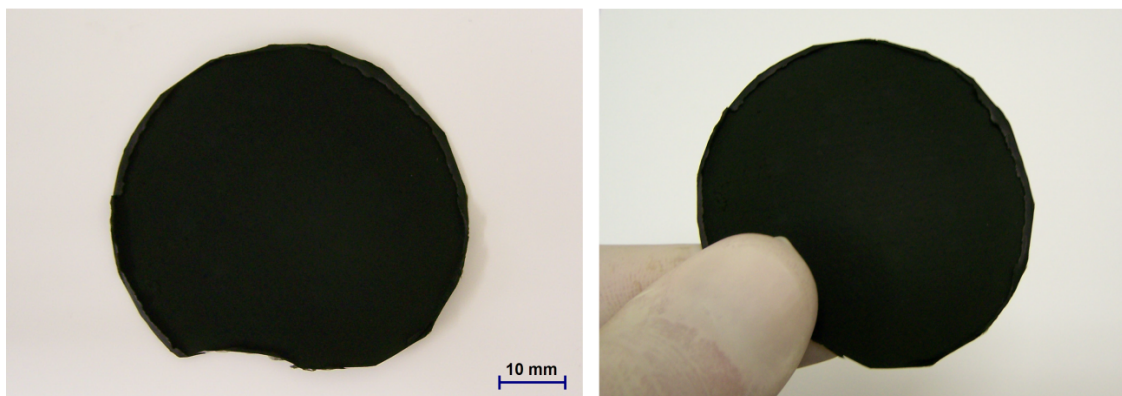
Obr. 5.4.3c CNT papír vyrobený filtrací sonikované vodné disperze MWNTs Nanocyl NC7000 s přídatkem PAL Dodecylsulfát sodný (patrné porušení celistvosti vrstvy).

• Ověření vlivu vlhkosti na kvalitu produktu

Výše uvedený předpoklad vlivu vlhkosti na kvalitu konečného produktu bylo nutné podložit praktickým testem. Celý postup byl tedy zopakován dle parametrů (viz tab. 5.4.3c). Rozdíl spočíval v následném vysoušení vzorku, který byl po ukončení

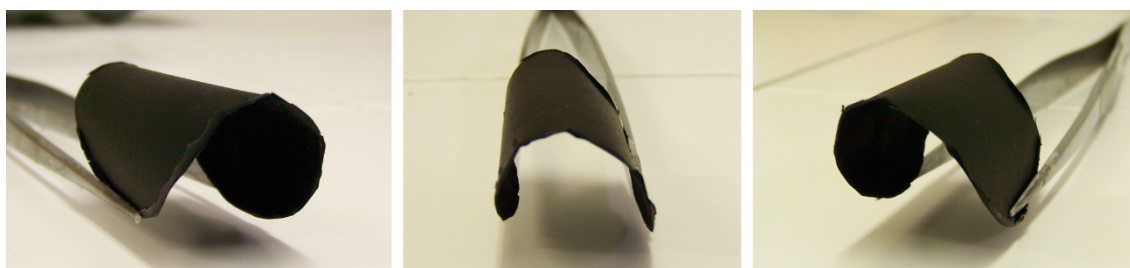
filtrace umístěn do nádoby exsikátoru se silikagelem a při konstantní vlhkosti 65 % vysoušen. Průběh vysychání vrstvy byl při těchto podmínkách relativně zdlouhavý. Vzorek byl ponechán v nádobě exsikátoru 10 dní při uvedené vlhkosti a následně dosušen po dobu 4 dní při laboratorních podmínkách, které v tu dobu již přibližně odpovídaly stavu při výrobě vzorků č.1. a č.2.

► Na obrázku 5.4.3d je představen vzorek CNT papíru, který byl připraven na základě nutnosti ověření vlivu vlhkosti na kvalitu a celistvost konečného výrobku. Tato vrstva vykazovala velmi dobrou rovnoměrnost, flexibilitu a minimální plošné sražení (cca 10 %). Naměřený průměr zde byl 53 mm a tloušťka vrstvy 0,18 mm. Tímto testem se tedy potvrdil uvažovaný předpoklad. Relativní vlhkost vzduchu se ukázala při výrobě papíru z uhlíkových nanotrubic jako důležitý parametr a její hodnota by v průběhu vysoušení vrstvy neměla klesnout pod 40 %.



Obr. 5.4.3d CNT papír vyrobený filtrací sonikované vodné disperze MWNTs Nanocyl NC7000 s přidavkem PAL Dodecylsulfát sodný (vzorek vysoušen v exsikátoru).

▪ Pro možnost vlastního posouzení flexibility byly pořízeny snímky charakterizující ohyb zhotoveného CNT papíru. Jak již bylo dříve uváděno, vyrobené vzorky papíru z uhlíkových nanotrubic disponovaly nad očekávání dobrými mechanickými vlastnostmi, zejména potom možností ohybu vrstvy bez jejího porušení či rozpadu, což je velmi dobře patrné z obrázku 5.4.3e. Díky těmto vlastnostem se přímo nabízí úvaha potenciálního využití ve speciálních oděvech.



Obr. 5.4.3e Prezentace flexibility vyrobeného papíru z uhlíkových nanotrubic.

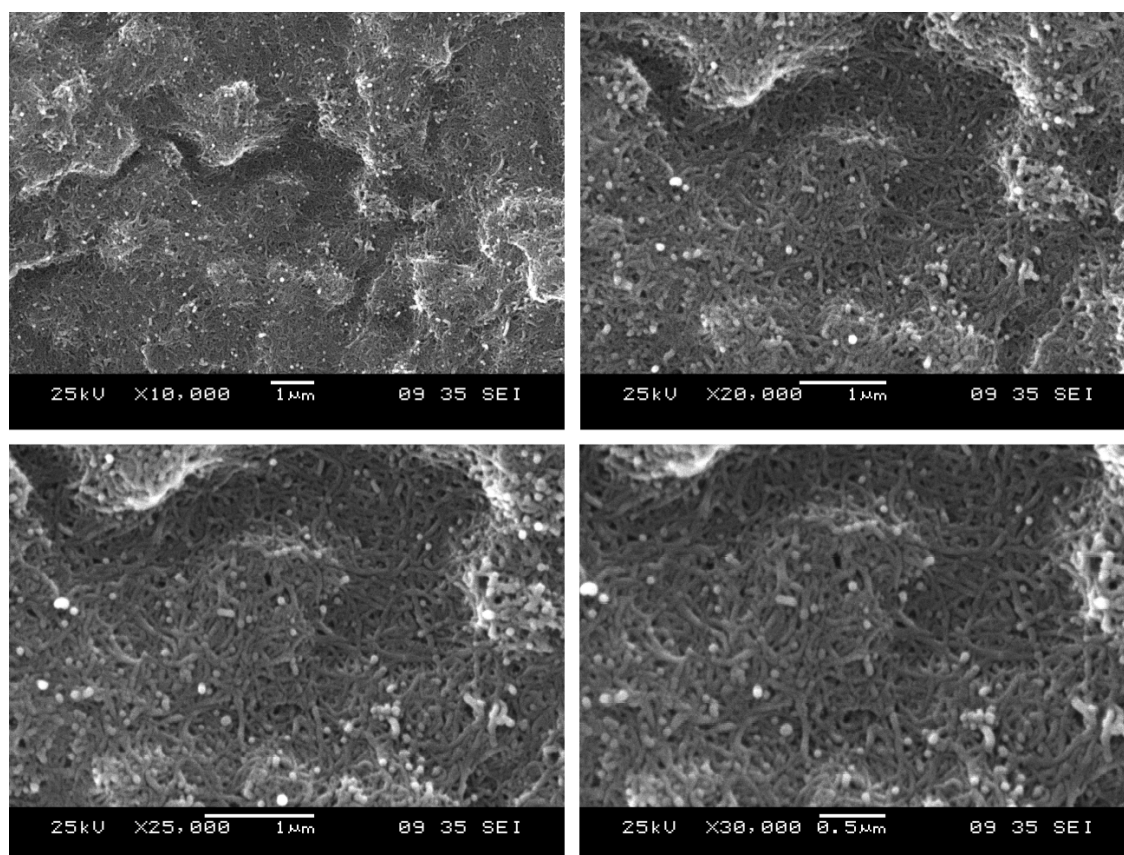
5.5 Testování finálních vzorků CNT papíru

Po ukončení výrobní části bylo přistoupeno k testování finálních vzorků papíru z uhlíkových nanotubic, které představovalo závěrečnou fázi celého experimentu. Vzorky byly postupně podrobeny některým testům a zkouškám, které jsou podrobněji popsány a zhodnoceny v dalších podkapitolách.

5.5.1 Analýza strukturních charakteristik (SEM)

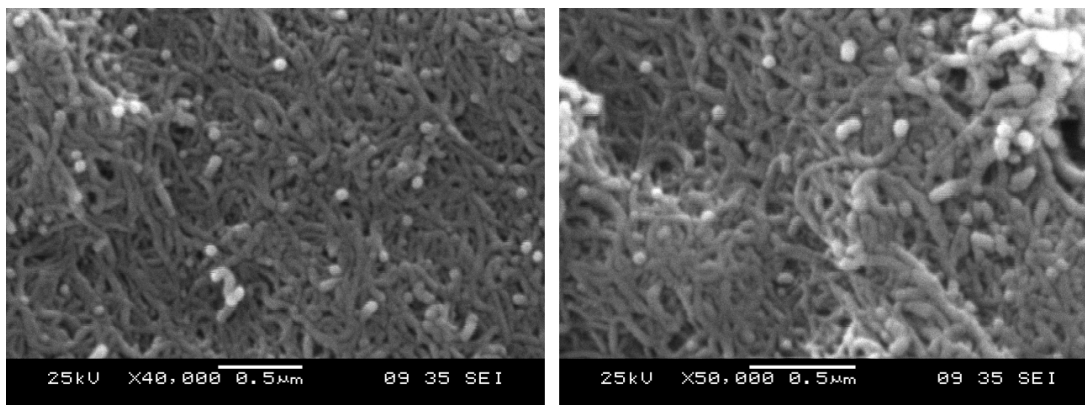
Analýza strukturních charakteristik pomocí SEM představovala jeden z prvních testů, na základě něž lze zhodnotit, jakým způsobem je tento materiál vnitřně uspořádán. Zde se jednalo především o potvrzení výchozího předpokladu volného zapletení uhlíkových nanotubic ve struktuře CNT papíru. Kvalita pořízených snímků je samozřejmě závislá na rozlišovacích schopnostech použitého elektronového mikroskopu. Z množství fotografií, které byly v průběhu hodnocení struktury CNT papíru pořízeny, vybral autor takové, jež měly nejlepší vypovídací schopnosti.

► Na obrázku 5.5.1a lze spatřit sérii fotografií, které charakterizují strukturu vyrobeného CNT papíru při různém zvětšení mikroskopu. Ze snímků je patrná značně neuspořádaná struktura, ve které jsou uhlíkové nanotubice vzájemně propleteny.



Obr. 5.5.1a Strukturní charakteristiky CNT papíru pořízené pomocí SEM při různém zvětšení.

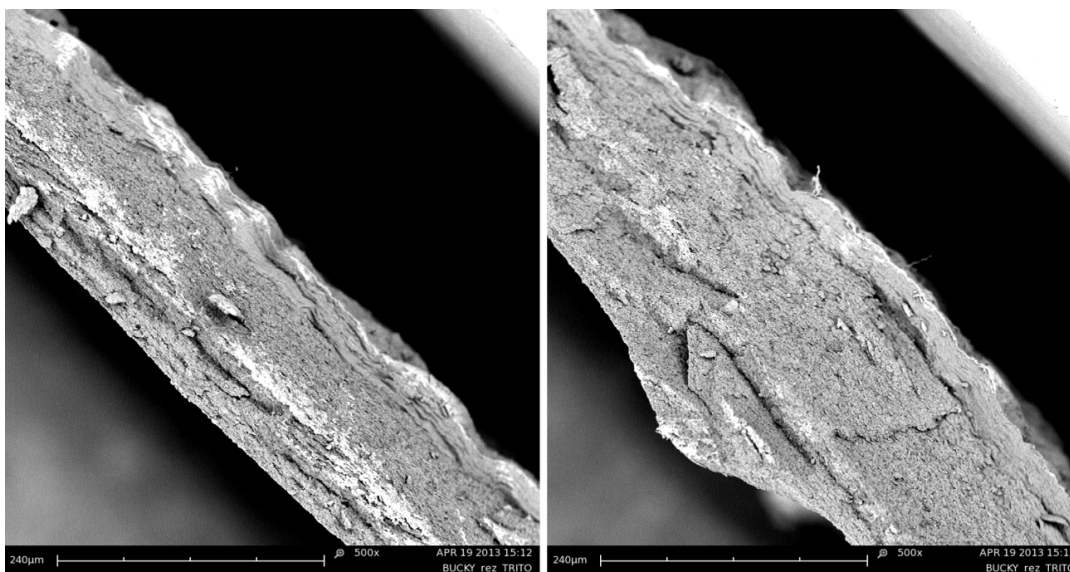
Níže uvedený obrázek 5.5.1b následně poskytuje pohled na strukturu vyrobeného CNT papíru při maximálních hodnotách zvětšení mikroskopu. V průběhu hodnocení struktury byla též snaha o posouzení velikosti přítomných pórů. Zde se však ukázalo limitujícím faktorem právě zvětšení mikroskopu ($5 \cdot 10^4$), které pro tento účel neposkytovalo příliš detailní pohledy. Nicméně ze známých parametrů použité výchozí suroviny a na základě dostupných SEM snímků lze usoudit, že velikost póru bude u tohoto materiálu řádově v desítkách nanometrů.



Obr. 5.5.1b Zobrazení struktury CNT papíru při maximálních hodnotách zvětšení SEM.

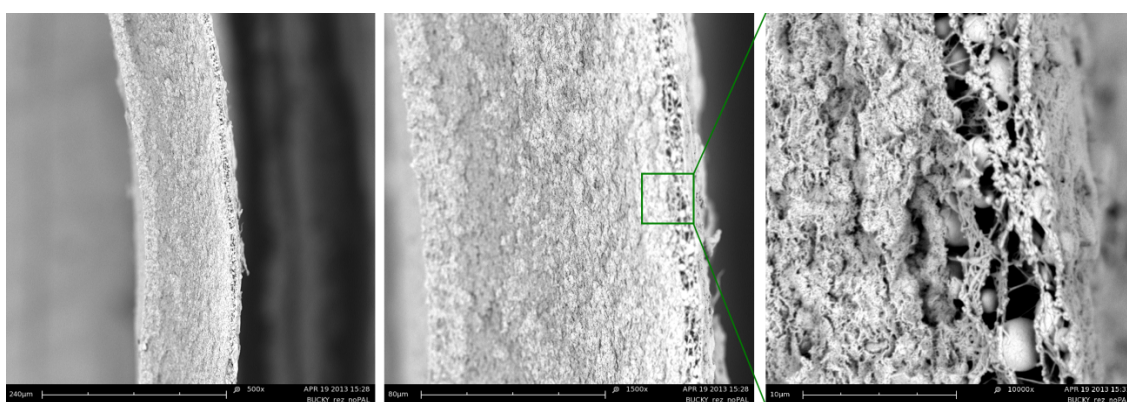
► Pro lepší představu o tloušťce vyrobených CNT vrstev byly pořízeny i snímky charakterizující jejich průřez. K tomuto účelu byly z jednotlivých finálních produktů připraveny tři menší vzorky. Následovalo jejich podchlazení v kapalném dusíku a zlomení pomocí dvou pinzet. Výsledný lom byl dále analyzován pomocí SEM.

Obrázek 5.5.1c charakterizuje lom CNT papíru vyrobeného dle postupu č.1. Je zřejmé, že takto analyzovaná tloušťka vrstvy přibližně korespondovala s hodnotou 0,2 mm, která byla dříve stanovena jako průměrná pomocí digitálního tloušťkoměru.



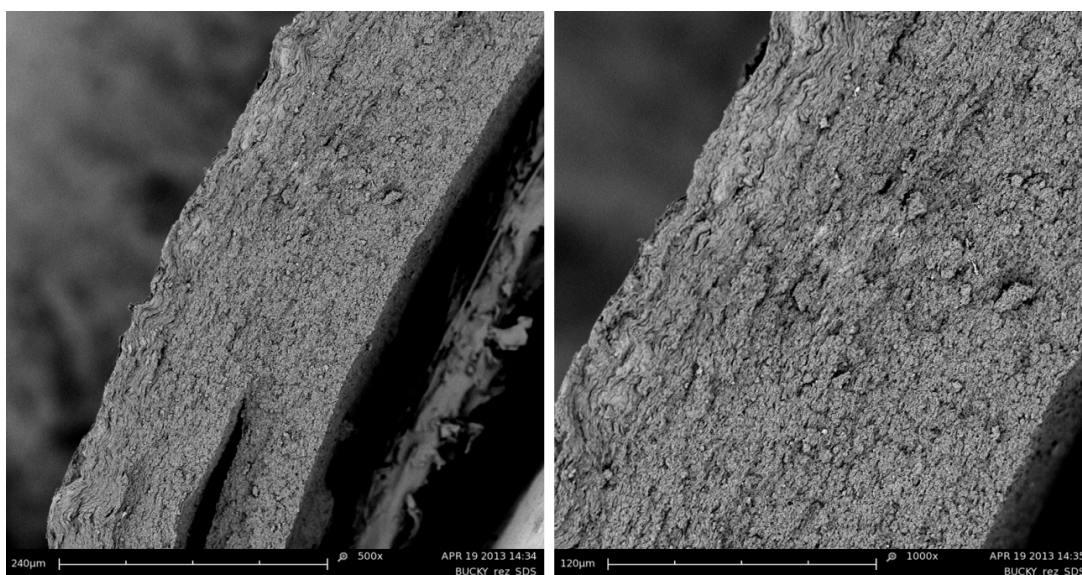
Obr. 5.5.1c SEM analýza tloušťky CNT papíru vyrobeného dle postupu č.1.

Z obrázku 5.5.1d je patrný velmi rovnoměrný lom CNT papíru zhotoveného dle postupu č.2. Tento produkt vykazoval menší tloušťku, než tomu bylo v prvním případě. Zde se uplatnil zejména vliv navážky, která při výrobě tohoto vzorku představovala menší množství MWNTs, přibližně 0,1 g. Je však třeba uvést i fakt, že konečná tloušťka papíru z uhlíkových nanotubic je kromě navážky závislá i na parametrech použitého filtru (velikost pórů, průměr nanovláken, plošná hmotnost, rovnoměrnost vrstvy ...) a tedy i množství nanotubic, které zůstanou zachyceny na jeho povrchu, nebo naopak projdou skrz. Níže uvedené snímky charakterizují mimo tloušťky i propojení CNT vrstvy s nanovlákněným filtrem, který v tomto případě nebyl po vyschnutí ze vzorku odstraňován, ale byl ponechán pro možnost zhodnocení propojení obou vrstev.



Obr. 5.5.1d Analýza tloušťky CNT papíru vyrobeného dle postupu č.2. (240 μm , 80 μm , 10 μm).

▪ Na závěr byl analýze tloušťky podroben i vzorek CNT papíru vyrobený dle postupu č.3. Obrázek 5.5.1e prezentuje lom provedený v kapalném dusíku. Dle přítomného měřítka je zřejmé, že tloušťka této vrstvy opět přibližně korespondovala s hodnotou 0,2 mm, která zde byla naměřena jako výchozí pomocí digitálního tloušťkoměru.



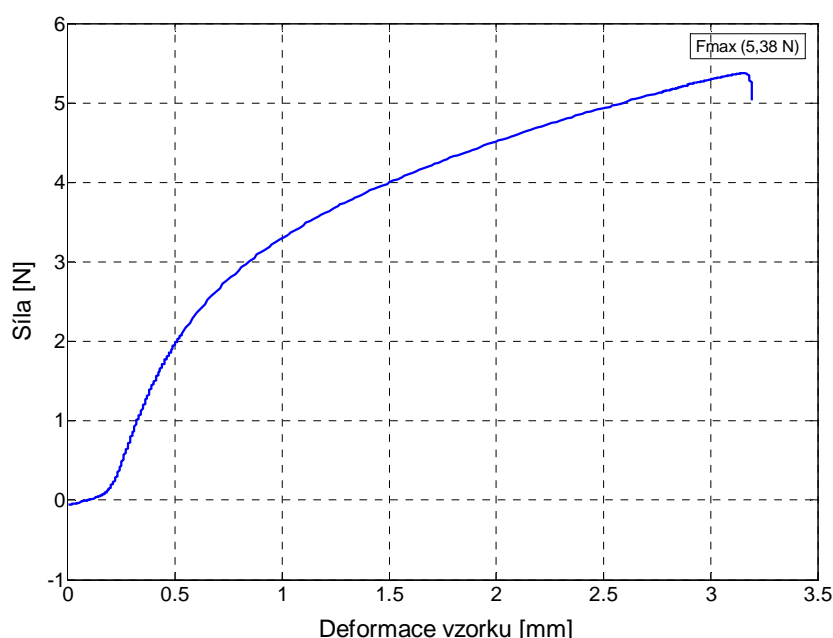
Obr. 5.5.1e SEM analýza tloušťky CNT papíru vyrobeného dle postupu č.3.

5.5.2 Testování pevnosti v tahu

Zkouška tahem (trhací) je jednou z nejpoužívanějších statických zkoušek na základě níž lze stanovit základní mechanické vlastnosti materiálu. Standardní princip této metody spočívá v napínání zkoušeného materiálu při konstantní rychlosti posuvu čelistí až do doby jeho přetržení. Současně se zaznamenává průběh zatížení a maximální síla, při které dochází k destrukci testovaného vzorku. Cílem tohoto měření tedy bylo stanovit pevnost vyrobeného CNT papíru v tahu a získaná data dále vyhodnotit.

Dle materiálových možností byly z finálního CNT papíru č.1. připraveny dva testovací vzorky o rozměrech 45×10 mm a ploše příčného řezu 2 mm^2 , která vychází z naměřené tloušťky produktu 0,2 mm. Následné testování probíhalo na laboratorním zařízení LabTest (2,05), které umožňuje zkoušení vzorků i relativně nestandardních rozměrů. Jako výchozí nastavení přístroje byla zvolena upínací délka 30 mm a rychlost posuvu čelistí 5 mm/min.

Při vlastním měření pevnosti v tahu došlo u prvního z testovaných vzorků pravděpodobně k chybnému upnutí, neboť zkouška byla předčasně programově ukončena. Druhý vzorek se již povedlo otestovat bez komplikací. Získaná data byla dále zpracována v programu Matlab 2009 a vyhodnocena v podobě diagramu zatěžovací křivky (viz obr. 5.5.2).



Obr. 5.5.2 Graf závislosti délkových změn a tahové síly při testování vzorku CNT papíru.

► Z uvedeného grafu je zřejmé, že parametr pevnosti v tahu je u tohoto materiálu relativně nízký, neboť maximální naměřená síla byla při ploše průřezu vzorku 2 mm^2 „pouhých“ 5,38 N. V porovnání se standardním kancelářským papírem o stejném

průřezu, který byl pro zajímavost také otestován, představuje tato hodnota přibližně 1/18 jeho pevnosti. Nutno však podotknout, že soudržnost CNT papíru vyrobeného touto metodou je dána pouze vzájemným propletením uhlíkových nanotrubic a silami působícími mezi nimi, neboť do struktury nebylo aplikováno žádné pojivo.

Na základě získaných údajů a známých vztahů Hookeova zákona (5) je následně možné stanovit Youngův modul pružnosti v tahu pro tento materiál.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{S}}{\frac{\Delta l}{l}} = \frac{F \cdot l}{S \cdot \Delta l} , \quad (5)$$

Kde:

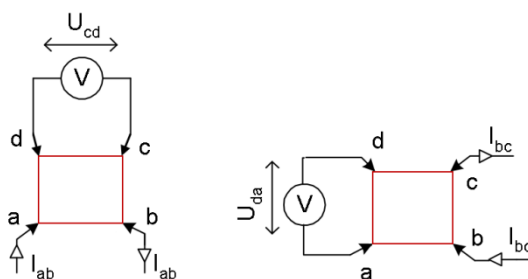
- E → Youngův modul pružnosti v tahu [Pa]
- σ → Mechanické napětí v tahu [Pa]
- ε → Poměrné délkové prodloužení [-]
- F → Síla potřebná k přetrhu vzorku [N]
- l → Původní délka vzorku (upínací délka) [m]
- S → Plocha průřezu testovaného vzorku [m²]
- Δl → Prodloužení vzorku do přetrhu [m]

Po dosazení naměřených hodnot do výše uvedeného vztahu byla vypočtena hodnota Youngova modulu pružnosti v tahu **E = 25,619 MPa**.

▪ Zde je však třeba konstatovat, že uvedené měření a s ním související výpočet Youngova modulu pružnosti slouží spíše jako orientační. Pro přesnější stanovení mechanických vlastností by bylo nutno provést větší množství testů na více vzorcích, které primárně pro tento účel nebyly k dispozici.

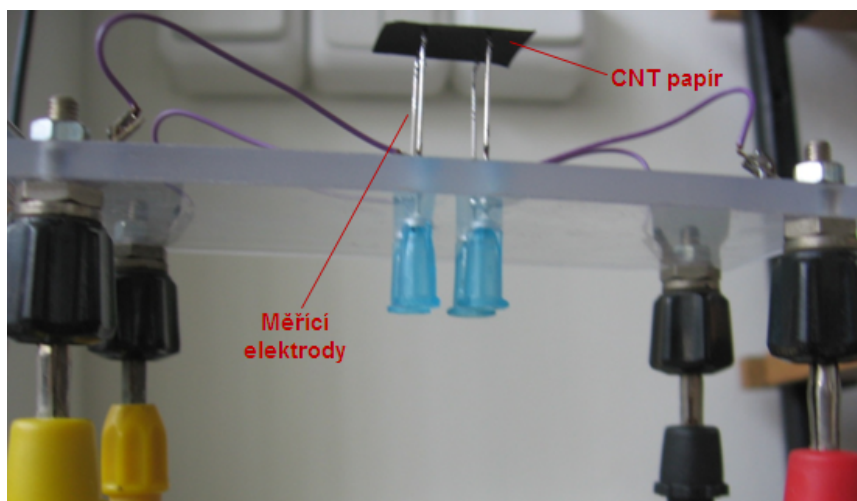
5.5.3 Stanovení měrné elektrické vodivosti

Ve spolupráci s kolegy z Fakulty mechatroniky byla stanovena měrná elektrická vodivost (konduktivita) vyrobeného CNT papíru. K tomuto účelu byla využita čtyřbodová měřící metoda podle *Van der Pauwa*, která umožňuje přesné stanovení rezistivity dvojdimenzionálních (plošných) vzorků. Na základě této hodnoty lze následně určit výslednou konduktivitu. Princip metody je znázorněn na obrázku 5.5.3a.



Obr. 5.5.3a Princip měření metodou Van der Pauw ($a, b, c, d \rightarrow$ značení elektrod).

Na snímku 5.5.3b je možné vidět praktické uspořádání měřících elektrod, které vycházelo z předpokladů metody Van der Pauw. Elektrodivý systém v tomto případě tvořily čtyři ekvidistantně vzdálené jehly, ke kterým byla dle výše uvedeného schématu připojena testovaná CNT vrstva společně s měřicími přístroji (voltmetr, ampérmetr) a zdrojem stejnosměrného napětí.



5.5.3b Praktické uspořádání měřícího experimentu při testování konduktivity CNT papíru.

► Výsledné hodnoty proudů a napětí, které byly při testu naměřeny, jsou uvedeny v tabulce 5.5.3. Hodnoty příslušných odporů v *horizontálním* a *vertikálním* směru byly následně dopočítány na základě známého vztahu Ohmova zákona.

$$R = \frac{U}{I} , \quad (6)$$

Kde R vyjadřuje odpor [Ω], U značí napětí [V] a I vyjadřuje procházející elektrický proud [A].

Tab. 5.5.3 Naměřené hodnoty proudů a napětí + dopočítané hodnoty odporů v příslušném směru (horizontal, vertikal).

		CNT papír (z = 1,85·10 ⁻⁴ m)				R _(h,v) [Ω]
		I [A]	U [V]	R [Ω]	R _p [Ω]	
horizontal (U _{cb} , I _{ab})	1	1,14 · 10 ⁻³	3,23 · 10 ⁻⁴	2,83 · 10 ⁻¹	2,81 · 10 ⁻¹	4,38 · 10 ⁻¹
	2	1,80 · 10 ⁻³	5,01 · 10 ⁻⁴	2,78 · 10 ⁻¹		
vertikál (U _{da} , I _{bc})	3	2,31 · 10 ⁻³	1,38 · 10 ⁻³	5,96 · 10 ⁻¹	5,94 · 10 ⁻¹	
	4	8,30 · 10 ⁻⁴	4,92 · 10 ⁻⁴	5,93 · 10 ⁻¹		

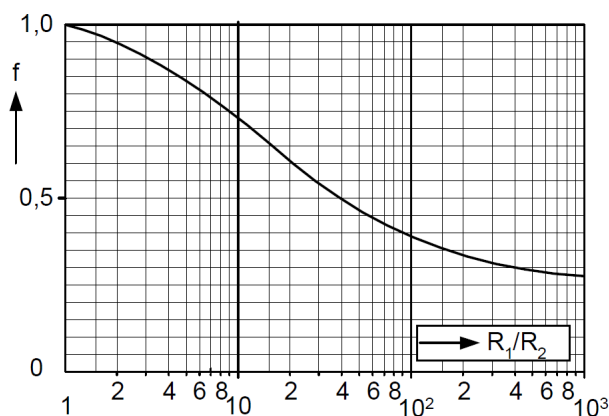
Doplňující popis:

z je tloušťka testovaného vzorku CNT papíru, R_p je průměrná hodnota odporů naměřených v příslušném směru (horizontal, vertikal) a $R_{(h,v)}$ je průměr z hodnot odporů stanovených v horizontálním a vertikálním směru $\rightarrow R_{(h,v)} = (R_{p_{hor.}} + R_{p_{vert.}}) / 2$

- Na základě níže uvedené relace a získaných hodnot odporů lze následně stanovit rezistivitu testovaného vzorku CNT papíru.

$$\rho = \frac{\pi Z}{\ln 2} \cdot R_{(h,v)} \cdot f(R_{p_{vertikal}}/R_{p_{horizontal}}), \quad (7)$$

Kde π , $\ln 2$ jsou konstanty, ρ vyjadřuje měrný odpor (rezistivitu) materiálu [$\Omega \cdot m$], $f(R_{p_{vertikal}}/R_{p_{horizontal}})$ představuje korekční faktor, který určitým způsobem kompenzuje rozdělení kontaktů po obvodu destičky. Jeho hodnota byla po provedení výpočtu odečtena z grafu na obrázku 5.5.3c. Zbylé symboly jsou uvedeny v tab. 5.5.3.



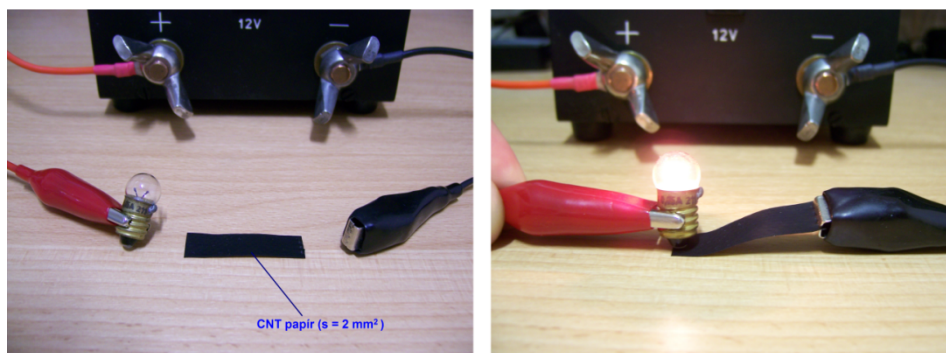
Obr. 5.5.3c Průběh korekčního faktoru f v závislosti na podílu odporů ($R_{p_{vert.}}/R_{p_{horiz.}}$).

- Po dosazení číselných údajů do výše uvedené relace byla získána hodnota měrného odporu (rezistivity) CNT papíru $\rho = 3,485 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot m$. Na základě této hodnoty a níže uvedeného vztahu lze stanovit výslednou konduktivitu CNT papíru.

$$\gamma = \frac{1}{\rho}, \quad (8)$$

Výpočtem byla získána žádaná hodnota měrné vodivosti CNT papíru $\gamma = 2,87 \cdot 10^3 S \cdot m^{-1}$

- Pro možnost lepší představy o vodivosti CNT papíru byl proveden i jednoduchý experiment (viz obr. 5.5.3d) sestávající ze zdroje stejnosměrného napětí, připojovacích svorek, CNT papíru a žárovky.



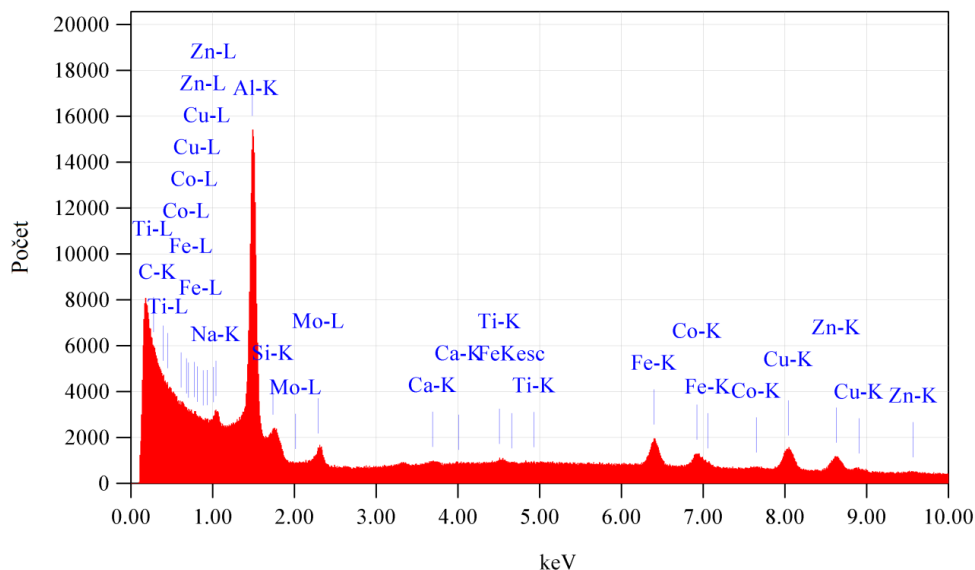
Obr. 5.5.3d Praktická ukázka vodivosti papíru z uhlíkových nanotrubic.

• Porovnání získané hodnoty konduktivity

Z výše uvedeného měření a konečné hodnoty výpočtu lze usoudit, že měrná vodivost vyrobeného papíru z uhlíkových nanotrubic dosahovala přibližně o řád nižších hodnot oproti CNT vrstvám testovaným například ve studii [26]. Zde je uváděna hodnota měrné vodivosti $\gamma = 1,5 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Tento stav je pravděpodobně způsoben tím, že v této práci byly při experimentální výrobě CNT papíru použity levné uhlíkové nanotrubice základního typu, které nejsou nikterak čištěny. Výrobce u nich uvádí přibližně 10% zastoupení oxidů kovů, které jsou zpravidla elektricky nevodivé a mohou tedy určitým způsobem ovlivnit i konečnou hodnotu konduktivity vyrobeného CNT papíru.

► Pro možnost posouzení přítomnosti dalších typů částic obsažených v testovaném vzorku papíru z uhlíkových nanotrubic byla na závěr provedena EDS (energieově disperzní spektrometr) analýza prvků (viz obr. 5.5.3e). Z uvedeného grafu je patrné zastoupení oxidů kovů a dalších prvků přítomných ve struktuře CNT papíru. Tento stav poukazuje zejména na technologii výroby uhlíkových nanotrubic, k jejichž růstu se zpravidla využívají kovové katalyzátory.



Obr. 5.5.3e EDS analýza prvků přítomných ve struktuře CNT papíru.

Závěr

V experimentální části této práce byla úspěšně realizována laboratorní výroba tří vzorků papíru z uhlíkových nanotubic ve tvaru disku o průměru přibližně 50 mm a tloušťce 0,2 mm. Jako základní výrobní komponenta byly použity cenově dostupné víceštěnné uhlíkové nanotrubice NC7000 od Belgické společnosti Nanocyl s.a., které při ceně 1 euro/gram materiálu poskytují vyhovující rozměrové parametry a čistotu.

K přípravě CNT papíru byla využita technologie založená na filtraci sonikované vodné disperze uhlíkových nanotubic s přidavkem povrchově aktivní látky určitého typu (ionogenní, neionogenní), která v jednom z postupů nebyla aplikována. Pro účely filtrace CNT disperze bylo sestaveno a následně i upraveno podtlakové filtrační zařízení. Jako velmi účinné filtrační médium vhodně posloužila nanovláknenná vrstva z polyuretanu připravená metodou elektrostatického zvlákňování z válečku. Tato vrstva díky svým parametrům, zejména potom velikosti pórů později splnila požadavek účinného zachytu filtrovaných nanočástic.

Výrobě produktů určených k testování předcházela řada pokusů, během kterých bylo potřeba ověřit správnou funkci a vhodné nastavení filtračního zařízení, a dále i stanovit optimální množství uhlíkových nanotubic pro výrobu CNT papíru, jehož rozměry vychází z průměru filtračního nástavce (56 mm). Na základě poznatků z těchto pokusů byla výroba finálních vzorků prováděna s 0,1 - 0,125 g MWNTs. Toto množství udávalo konečnou tloušťku vysušené vrstvy přibližně 0,15 - 0,2 mm.

Při vlastní výrobě finálních vzorků papíru z uhlíkových nanotubic byly otestovány tři různé postupy, jejichž rozdíly spočívaly zejména v přípravě vodné disperze uhlíkových nanotubic a použití povrchově aktivní látky určitého typu. Autor aplikoval neionogenní *Triton X-100* - (postup č.1.) a ionogenní *Dodecylsulfát sodný* - (postup č.3.). Tyto látky jsou standardně k dispozici ve výbavě laboratoře KNT. Jejich koncentrace byla zvolena experimentálně (0,5%), a to na základě množství pěny produkované v průběhu sonikace CNT disperze. Povrchově aktivní látka v jednom případě nebyla použita (postup č.2.). Důvodem byla snaha připravit čistý produkt bez přidavku PAL, která i po vysušení zůstává částečně přítomna v struktuře CNT papíru a její dokonalé odstranění je vzhledem k povaze tohoto materiálu problematické. Jako disperzní prostředí byla ve všech případech použita standardní demineralizovaná H₂O.

Vysoušení CNT vrstev probíhalo zpravidla při laboratorních podmínkách. Zde se však v jednom případě objevil menší problém (viz kap. 5.4.3 - postup č.3.). V zimních měsících obvykle dochází k významnému poklesu vlhkosti vzduchu. Tento

fakt měl poměrně zásadní vliv na rychlost vysychání vzorku a jeho konečnou celistvost. Vliv vlhkosti vzduchu na průběh přípravy papíru z uhlíkových nanotubic byl následně ověřen na základě výrobního testu s využitím exsikátoru. Relativní vlhkost vzduchu se později ukázala jako významný parametr a její hodnota by při vysoušení CNT papíru neměla klesnout pod 40 %.

Obecně lze konstatovat, že výroba papíru z uhlíkových nanotubic je dosti časově náročná a snadněji se provádí v případě aplikace povrchově aktivní látky v CNT disperzi. Při použití PAL bylo též zaznamenáno snazší oddělení vysušeného CNT papíru od filtrační PU vrstvy. Je třeba uvést i fakt, že k sonikaci CNT disperze je velmi výhodné použít ultrazvukový přístroj s ruční sonotrodou. Pomocí něj lze zajistit optimální dispergační účinek.

Finální vzorky papíru z uhlíkových nanotubic vykazovaly nad očekávání dobrou soudržnost, stejnoměrnost a určitou flexibilitu, která byla pozorována na základě ručního ohybu CNT vrstvy bez jejího poškození. Pomocí přesných laboratorních vah byla stanovena i plošná a měrná hmotnost produktu, jež nabývaly hodnot 130 g/m^2 a $0,6 \text{ g/cm}^3$. Hlavní cíl práce byl tedy splněn a mohlo být přistoupeno k dalšímu testování.

▪ Zhodnocení testovací části experimentu

V testovací fázi byly finální vzorky papíru z uhlíkových nanotubic podrobeny některým základním testům, které slouží k charakterizaci vlastností tohoto materiálu.

Jako první byla provedena SEM analýza strukturních charakteristik. Zde se potvrdil výchozí předpoklad volného zapletení uhlíkových nanotubic ve struktuře CNT papíru vyrobeného metodou naplavování (viz *kap. 5.5.1*). Uvedené snímky nápadně připomínají porózní vlákennou strukturu. Pro lepší představu o tloušťce CNT vrstev byly pořízeny i snímky charakterizující jejich lom v kapalném dusíku.

Následovalo testování pevnosti v tahu pomocí trhacího zařízení LabTest 2,05. Této zkoušce byl podroben vzorek CNT papíru o rozměrech $45 \times 10 \text{ mm}$ s plochou příčného řezu 2 mm^2 . Hodnota maximální naměřené síly byla 5,38 N a vypočtená hodnota Youngova modulu pružnosti v tahu 25,619 MPa. Parametr pevnosti v tahu je tedy u tohoto materiálu relativně nízký. Dlužno však podotknout, že soudržnost CNT papíru je zde dána pouze vzájemným propletením uhlíkových nanotubic a silami působícími mezi nimi, neboť do struktury nebylo aplikováno žádné pojivo.

Jako poslední byla ve spolupráci s kolegy z Fakulty mechatroniky otestována měrná elektrická vodivost (konduktivita). K tomuto účelu byla využita čtyřbodová

měřicí metoda Van der Pauw, která umožňuje přesné stanovení rezistivity přibližně dvojdimenzionálních vzorků. Na základě vypočítané hodnoty rezistivity byla následně dopočítána i žádaná hodnota měrné vodivosti $\gamma = 2,87 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Zjištěná hodnota je přibližně o řád nižší, oproti hodnotám uváděným v některých zahraničních studiích. Tento stav je s největší pravděpodobností způsoben použitými nanotubicemi, které nejsou nikterak čištěny a od výroby obsahují přibližně 10 % oxidů kovů. Oxidy kovů jsou zpravidla elektricky nevodivé a mohou tedy určitým způsobem ovlivnit konečnou vodivost vyrobeného CNT papíru.

Do testovací části experimentu byla původně zahrnuta i analýza měrného povrchu (BET), nicméně příslušné měřicí zařízení nebylo v dané době v provozu. Tento test tedy nebyl dále uskutečněn.

Seznam použité literatury

- [1] Bhushan, B.: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer, New York, 2006, ISBN 3-540-01218-4.
- [2] Bortlová, Z.: *Aplikace SPM při studiu a modifikaci ultra tenkých vrstev Pt, Co a graphenu*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Dp, 2009, 64s.
- [3] Cox, R.: *Gaseous contaminant filtration: Keeping commercial buildings clean*. Filtration & Separation, Vol. 44, Issue 8, October 2007.
- [4] Deneuve, A., et al.: *Bucky paper with improved mechanical stability made from vertically aligned carbon nanotubes for desulfurization process*. Applied Catalysis A: General, Vol. 400, 2011.
- [5] Fořtová, Z.: *Recyklovaná uhlíková vlákna*. Technická univerzita v Liberci, FT, Dp, 2008, 97s.
- [6] Grégr, J.: *Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku*. Technická univerzita v Liberci, 2004.
- [7] Harris, P.: *Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes*. Carbon, Vol. 45, Issue 2, February 2007.
- [8] Hošek, J.: *Úvod do nanotechnologie*. ČVUT, Praha, 2010, ISBN: 978-80-01-04555-8.
- [9] Hrazdíra, M.: *Materiály na bázi uhlíku a jejich využití*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Dp, 2010, 51s.
- [10] Chotěbor, M.: *Laboratorní výroba uhlíkových nanotrubic*. Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní, Dp, 2010, 92s.
- [11] Košťáková, E.: *Rizika nanomateriálů*. Technická univerzita v Liberci, 2012, přednáška 14s.
- [12] Košťáková, E.: *Uhlíkové nanotrubice - vlastnosti a uplatnění*. Technická univerzita v Liberci, 2011, přednáška 35 s.
- [13] Košťáková, E.: *Uhlíkové nanotrubice - výroba*. Technická univerzita v Liberci, 2011, přednáška 20s.
- [14] Kwiecińska, B., Petersen, H.: *Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification-ICCP systém*. International Journal of Coal Geology, Vol. 57, Issue 2, February 2004.
- [15] Lukeš, I.: *Systematická anorganická chemie*. Univerzita Karlova, Praha, 2009, ISBN: 978-80-246- 1614-8.
- [16] Militký, J.: *Textilní vlákna klasická a speciální*. Technická univerzita v Liberci, 2012, ISBN: 978- 80-7372-844-1.
- [17] Miremadi, B.K., Colbow, K.: *A hydrogen selective gas sensor from highly oriented films of carbon, obtained by fracturing charcoal*. Sensors and And actuators B chemical, Vol. 46, Issue 1, January 1998.
- [18] Nordlund, K.: *Single vacancy defects in graphite*. Nature materials, Vol. 2, 2003.
- [19] Ogale, A.A., et al.: *Orientation and dimensional changes in mesophase pitch-based carbon fibers*. Carbon, Vol. 40, Issue 8, July 2003.
- [20] Prášek, J.: *Uhlíkové nanočástice - grafen, nanotrubice, fulereny*. Vysoké učení technické v Brně, 2011. Nanoteam CZ.1.07/2.3/00/09.0224.

- [21] Rackauskas, S., Snitka, V.: *Method for the simple catalytic carbon nano-fibers growth*. Microelectronic Engineering, Vol. 83, Issues 4 - 9, April 2006.
- [22] Rozsypálek, M.: *Změna elektrické vodivosti stlačením uhlíkového papíru ze zapletených nanotrubic*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Dp, 2010, 77s.
- [23] Schejbalová, H.: *Obecná chemie pro FT*. Technická univerzita v Liberci, 2007, výtah z přednášek, 59s.
- [24] Textilie v novém tisíciletí V, sborník prezentací.: Grégr, J.: *Uhlíková vlákna*. Technická univerzita v Liberci, 2007, ISBN: 978-80-7372-192-3.
- [25] Tomková, B.: *Textilní kompozity, vlastnosti vyztužujících vláken II*. Technická univerzita v Liberci, 2008, přednáška 15s.
- [26] Wang, D., et al.: *Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes*. Nanotechnology, Vol. 19, 2008.
- [27] Wang, Z. H., et al.: *Reversible transformation of hydrophobicity and hydrophilicity of aligned carbon nanotube arrays and buckypapers by dry processes*. Carbon, Vol. 48, Issue 3, March 2010.
- [28] Weiss, Z., Martynková, G., Šustai, O.: *Nanostruktura uhlíkatých materiálů*. VŠB, Ostrava, 2005, ISBN: 80-7329-083-9
- [29] Williams, L., & Wilkins.: *Osteoarthritis of the Hand and Digits: Metacarpophalangeal and Carpometacarpal Joints*. Hand Surgery, Philadelphia, 2004, ISBN: 0-7817-2874-6.
- [30] Yaghi, O., et al.: *The deconstruction of diamond and lonsdaleite*. Nature, International weekly journal of science, Vol. 423, 2003.
- [31] Zahradníček, R.: *Příprava grafenových vrstev různými metodami a charakterizace jejich vlastností*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Bp, 2012, 37s.
- [32] Zhonglai, L., et al.: *Freestanding bucky paper with high strength from multi-wall carbon nanotubes*. Materials Chemistry and Physics, Vol. 135, 2012.

• **Online dostupné zdroje**

- [33] Acr, [online].: 2011 [cit. 2012-12-07]. *Nanodiamanty*. Dostupné z www: <<http://www.acr.cz/nanomaterialy/nanodiamanty.html>>.
- [34] Als-japan, [online].: [cit. 2012-11-27]. *Glassy carbon*. Dostupné z www: <<http://www.als-japan.com/1037.html>>.
- [35] Azonano, [online].: [cit. 2013-01-05]. *Tailoring the Wettability of Carbon Nanotube Powders, Bucky Papers and Vertically Aligned Nanofibers*. Dostupné z www: <<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2042>>.
- [36] E-chembook, [online].: [cit. 2012-11-17]. *Teorie hybridizace*. Dostupné z www: <<http://www.e-chembook.eu/obecna-chemie/teorie-hybridizace-a-vsepr/>>.
- [37] Florida State University, [online].: [cit. 2013-01-04]. *FSU researcher's "buckypaper" is stronger than steel at a fraction of the weight*. Dostupné z www: <<http://www.fsu.edu/news/2005/10/20/steel.paper/>>.
- [38] Fraunhofer IGB, [online].: [cit. 2013-01-04]. *Bucky Paper production*. Dostupné z www: <http://www-alt.igb.fraunhofer.de/www/gf/grenzflmem/cnt/en/CNT_Bucky-Paper.en.html>.

- [39] Fyzikální ústav Akademie věd ČR., [online].: 2008 [cit. 2012-12-13]. *Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura*. Dostupné z www: <<http://www.fzu.cz/popularizace/>>.
- [40] Geologická encyklopedie, [online].: [cit. 2012-11-24]. *Grafitizace*. Dostupné z www: <<http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?grafitizace>>.
- [41] Geologie, [online].: 2007 [cit. 2012-11-14]. *Ložiska nerud – diamant*. Dostupné z www: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/nerudy/diamant.html>>.
- [42] Hytep, [online].: 2007 [cit. 2013-01-02]. *Skladování vodíku I*. Dostupné z www: <<http://hytep.cz/?loc=article&id=8>>.
- [43] Chemierol, [online].: [cit. 2012-11-07]. *Složení látek – atom*. Dostupné z www: <http://www.chemierol.wz.cz/8%20slozeni%20latek_atom.htm>.
- [44] Jergym, [online].: [cit. 2012-11-17]. *Teorie hybridizace atomových orbitalů*. Dostupné z www: <<http://canov.jergym.cz/orbital/orbit/spteorie.htm>>.
- [45] Konstrukter, [online].: [cit. 2012-11-10]. *Alotropie*. Dostupné z www: <<http://www.konstrukter.eu/zajimavosti/materialy/alotropie.html>>.
- [46] Minerals, [online].: [cit. 2012-11-12]. *Mineral photos – Graphite*. Dostupné z www: <<http://www.mii.org/Minerals/photographite.html>>.
- [47] Nanocyl, [online].: [cit. 2013-02-19]. *Nanocyl™ NC 7000 Thin Multiwall Carbon Nanotubes*. Dostupné z www: <<http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes>>.
- [48] Nanotechnologies, [online].: 2003 [cit. 2013-01-02]. *Hydrogen storage*. Dostupné z www: <http://www.nanotechnologies.qc.ca/projects/hydrogen/hydrogen_storage>.
- [49] Nanotechnologie VSB, [online].: 2007 [cit. 2012-12-04]. *Historie moderních technologií*. Dostupné z www: <http://nanotechnologie.vsb.cz/Historie/nano_historie.pdf>.
- [50] Neotherix, [online].: [cit. 2012-12-01]. *Technology Electrospinning*. Dostupné z www: <<http://www.neotherix.com/technology.php>>.
- [51] On-X Life Technologies, Inc, [online].: [cit. 2012-11-20]. *Pyrolytic carbon is an isotropic turbostratic form of carbon*. Dostupné z www: <<http://www.onxlti.com/contract-manufacturing/on-x-pyrolytic-carbon/>>.
- [52] Stevesque, [online].: 2005 [cit. 2012-11-14]. *Structure of Diamond*. Dostupné z www: <<http://www.stevesque.com/diamond/structure/>>.
- [53] Subtech, [online].: 2012 [cit. 2012-11-12]. *General information about graphite*. Dostupné z www: <<http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite>>.
- [54] Techblog, [online].: 2004 [cit. 2012-12-05]. *Pátá forma uhlíku - nanopěna*. Dostupné z www: <<http://www.techblog.cz/nano/pata-forma-uhliku-nanopena.html>>.
- [55] The Journal of Nuclear Medicine, [online].: 2007 [cit. 2012-12-14]. *Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine*. Dostupné z www: <<http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039/F1.expansion.html>>.
- [56] The University of York, [online].: 2006 [cit. 2012-12-14]. *Carbon Nanotube Growth and Characterization*. Dostupné z www: <http://www.elec.york.ac.uk/research/projects/Carbon_Nanotube_Growth_and_Characterization.html>.